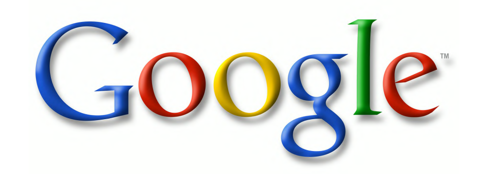
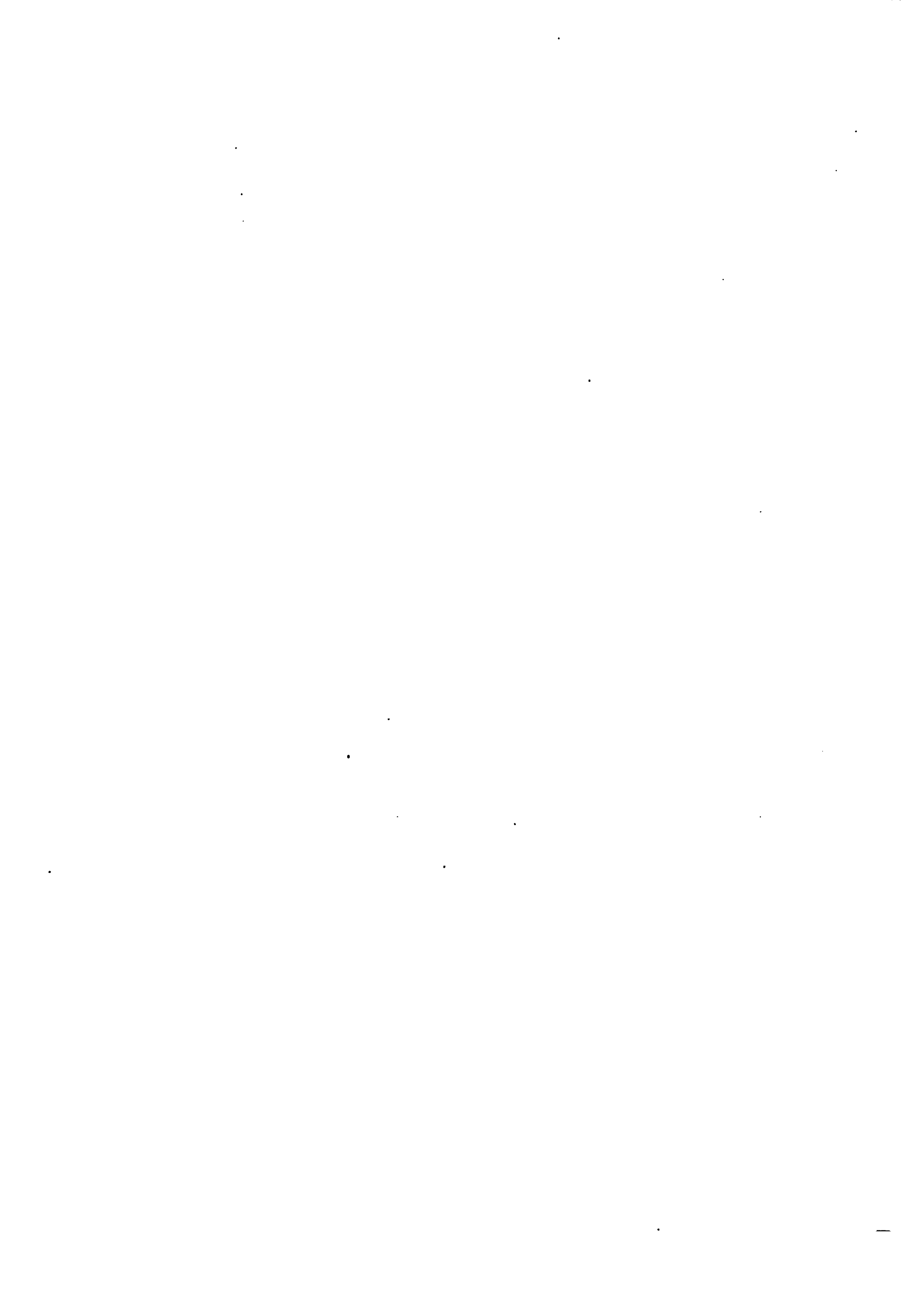






Handbuch

der

Anorganischen Chemie

Unter Mitwirkung von

Prof. Dr. **Ahrens**, Breslau; Dr. **Auerbach**, Charlottenburg; Priv.-Doz. Dr. **Baur**, z. Z. Berlin; (Prof. Dr. **Bodländer** †, Braunschweig); Priv.-Doz. Dr. **J. v. Braun**, Göttingen; Prof. Dr. **Brauner**, Prag; Dr. **J. F. Brislee**, Liverpool; Dr. **Chilesotti**, Turin; Prof. Dr. **Cohen**, Utrecht; Dr. **H. M. Dawson**, Leeds; Prof. Dr. **Donnan**, Liverpool; Dr. **K. Drucker**, Leipzig; Priv.-Doz. Dr. **Herz**, Breslau; Priv.-Doz. Dr. **Hinrichsen**, Aachen; Prof. Dr. **Kötz**, Göttingen; General-Kontrolleur d. Reichsmünze Dr. **Hoitsema**, Utrecht; Priv.-Doz. Dr. **Koppel**, Berlin; Priv.-Doz. Dr. **Ley**, Leipzig; Priv.-Doz. Dr. **Lottermoser**, Dresden; Prof. Dr. **W. Marckwald**, Berlin; Priv.-Doz. Dr. **Jul. Meyer**, Breslau; Priv.-Doz. Dr. **R. J. Meyer**, Berlin; Prof. Dr. **Miolati**, Turin; Prof. Dr. **Erich Müller**, Braunschweig; Dozent Dr. **Palmaer**, Stockholm; Priv.-Doz. Dr. **Rohland**, Stuttgart; Dr. **Otto Sackur**, Breslau; Dr. **G. Rudorf**, London; Priv.-Doz. Dr. **Sachs**, Breslau; Priv.-Doz. Dr. **Schenck**, Marburg; **F. Wald**, Kladno; Prof. Dr. **Walden**, Riga; Dr. **Weigert**, Berlin; Dr. **H. Wohlwill**, Hamburg

herausgegeben von

Dr. R. Abegg

a. o. Professor an der Universität Breslau.

Zweiter Band

Zweite Abteilung

Leipzig
Verlag von S. Hirzel
1905.

Die

Elemente der zweiten Gruppe

des periodischen Systems

Aus Abegg's Handbuch der anorganischen Chemie

Zweiter Band

Zweite Abteilung

Mit 16 Figuren

Leipzig
Verlag von S. Hirzel
1905.

Vorwort.

Das Handbuch der anorganischen Chemie, welches mit der vorliegenden Abteilung zu erscheinen beginnt, unterscheidet sich wesentlich von den anderen chemischen Werken größeren Umfangs.

1. Die reichen Ergebnisse physikalisch-chemischer Forschung sind teils wegen ihrer äußeren Absonderung, teils infolge ihrer schwierigen Darstellung in der chemischen Literatur vielfach nicht entsprechend ihrer chemischen Bedeutung gewürdigt worden. Diese Errungenschaften in möglichst leicht verständlicher Form und in ihrem inneren Zusammenhang mit den übrigen Resultaten anorganisch-chemischer Forschung darzustellen, hat sich dieses Werk zur Aufgabe gestellt.

2. Wo irgend möglich, wird der theoretische Zusammenhang der chemischen Erscheinungen hervorgehoben und die vielfach ersichtliche Deutung chemischer Tatsachen gegeben, die bisher lediglich aufgezählt worden sind. Außerdem wird auf die der Erforschung harrenden Probleme und die Methode ihrer Erledigung in weitem Umfange hingewiesen.

3. Das aufzunehmende Material wird, soweit angängig, kritisch gesichtet, so z. B. bei der Beurteilung solcher Verbindungen, wie basischer Salze, Hydrate usw., deren chemische Individualität zweifelhaft ist.

4. Ebenso tritt bei der Auswahl mehrfach ermittelter physikalischer Werte, soweit sie sich mit einiger Sicherheit gegeneinander abschätzen lassen, die Kritik in ihr Recht. Besonderes Gewicht wird auch auf Zuverlässigkeit der Zahlenangaben gelegt, die vielfach zu wünschen übrig läßt.

Die Elemente sind in diesem Handbuche nach Gruppen des periodischen Systems angeordnet, das eine willkürfreie Reihenfolge ergibt. Jede der acht speziellen Abteilungen umfaßt eine natürliche Gruppe, eine neunte wird eine Reihe von Themen allgemeinen Inhalts behandeln.

Wenn auch bei dieser Anordnung häufig Dinge in anderer Reihenfolge abgehandelt werden, als man sie sonst zu finden gewohnt ist, so ist das für ein Buch größeren Umfangs, das vielfach zum Nachschlagen dienen soll, ohne Belang gegenüber dem Vorteil, im Bedarfsfalle sofort Band und Stelle für das Gesuchte auffinden zu können. Im Interesse der angestrebten zusammenhängenden monographischen Darstellung jedes Elements ist nicht ängstlich darauf gehalten worden, daß die chemischen Tatsachen nur an einer Stelle zu finden sind; vielmehr werden diese an allen den Stellen besprochen, wo und soweit es der Zusammenhang erfordert.

Es werden nicht sämtliche anorganische Verbindungen beschrieben, die jemals dargestellt worden sind, da viele von ihnen nur ein beschränktes Interesse besitzen. Dagegen wird durch Abschnitte allgemeineren Inhalts dafür gesorgt, daß sich der Leser von ziemlich jeder bekannten anorganischen Verbindung ein Bild ihrer wichtigsten Eigenschaften, wie Löslichkeit, Farbe, Dissoziation, chemisches Verhalten zu anderen Stoffen usw. machen kann. Ferner sind

die zur Charakterisierung der Elemente häufig besonders wichtigen organischen Salze, wie Formiate, Acetate, Oxalate, Tartrate und die Organometallverbindungen als in das Gebiet des Handbuchs gehörig behandelt worden.

Trotzdem die Behandlung der einzelnen Elemente in Gestalt von Monographien, also ohne strenge Einteilungsvorschriften den Herren Verfassern obgelegen hat, so wurde doch versucht, ein Einteilungsprinzip für die Reihenfolge der speziellen Verbindungen festzustellen. Als Grundlage wurde die übliche Methode beibehalten, die binären Verbindungen bei ihren positiven Bestandteilen, also KCl, NaOH, LiCl, KOH, Na_2S, CaC_2 usw. bei ihren Metallen, abzuhandeln.

Bei den Verbindungen von mehr als zwei Elementen erscheint jedoch dieser Modus nicht durchführbar, da man dann Verbindungen, wie Kalium-Uranat, Kalium-Silbercyanid, Kalium-Platinchlorid usw. sämtlich bei K statt bei dem betreffenden Schwermetalle hätte aufführen müssen. Die Festsetzung bezüglich der letzteren Art von Verbindungen hätte andererseits bei konsequenter Durchführung auch dazu leiten müssen, Arsenate, Phosphate, Sulfate usw. nicht zu ihren positivsten Bestandteilen, sondern zum As, Fe, S zu stellen. Diese Konsequenz läßt sich nur dadurch vermeiden, daß eine willkürliche Grenze gezogen wird zwischen den Elementen, deren saure Oxyde in Gestalt ihrer Salze bei diesem Element oder bei dem Kation des Salzes abgehandelt werden. Die Grenze ist so gezogen worden, daß die Salze der häufigsten Säuren bei ihren Metallen, die Salze der selteneren, namentlich der im engeren Sinne komplexen Säuren, bei dem positiven Bestandteil des Säurerestes aufgeführt sind, also z. B. K_2SO_4, K_2SeO_4, KNO_3, KJO_3, K_3AsO_4, KBO_2 usw. beim Kalium; dagegen K_2TiO_3, K_2CrO_4, K_2FeCy_6 bei resp. Ti, Cr, Fe usw.

Die Reihenfolge der Verbindungen ist nach ihren negativen Bestandteilen derart durchgeführt, daß zunächst die einwertigen Anionen F, Cl, Br, J, CN, CNS, OH, dann die zweiwertigen O, S, Se, Te, die dreiwertigen N, P, As, Sb, die vierwertigen C, Si, dann B, weiter die Sauerstoffsäuren dieser Anionenbildner und danach Formiate, Acetate, Oxalate und Tartrate behandelt werden.

Die Komplex- und Doppelsalze finden sich nach den oben angegebenen Gründen bei dem weniger positiven der beiden Metalle, also $KAgCy_2$ bei Ag, K_2MgCl_4 bei Mg Mg Pt, Cy_4 bei Pt usw.

Die Doppel- und Komplexsalze, die Ammoniakate und analogen Verbindungen mit organischen Basen sind im Zusammenhang in besonderen Abschnitten bei ihren Metallen zu finden. Innerhalb dieses Abschnitts ist die Ordnung der Anionen wie eben aufgezählt durchgeführt worden.

Die Literatur wurde an den Schluß jedes Artikels zusammengestellt, um die fortlaufende Lektüre nicht zu unterbrechen.

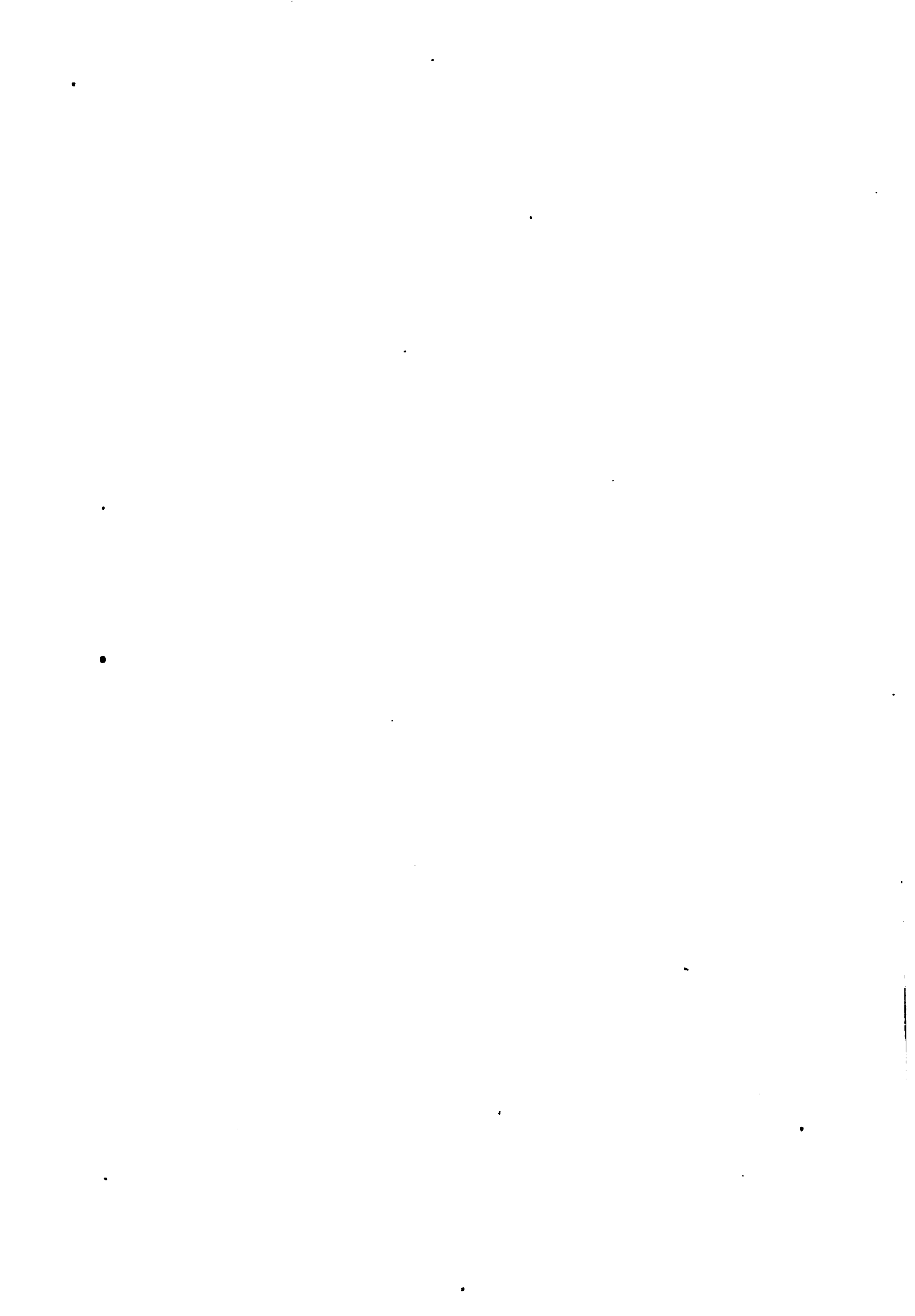
Die Atomgewichte sind einer sehr sorgfältigen Neuberechnung durch Herrn Brauner unterzogen worden. Sie finden sich als besondere Abschnitte in dieser Abteilung am Schluß, in den folgenden am Beginn jedes Elements. Allgemeine Bemerkungen über diese Abschnitte findet man beim Be Seite 26.

Da der allgemeine Band u. a. zusammenfassende Kapitel über Spektra und ihre Regelmäßigkeiten, über allgemeines der Darstellungsmethoden u. m. bringen wird, so sind diese Punkte in den speziellen Teilen nur kurz behandelt worden.

Breslau, im Juli 1905.

R. Abegg.

Inhalt.



Übersicht über die Elemente der 2. Gruppe.

Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra; Zn, Cd, Hg.

Die beiden Untergruppen der 2. Gruppe unterscheiden sich als Leicht- und Schwermetalle zwar erheblich voneinander, jedoch deutlich weniger, als die entsprechenden beiden Teile der 1. Gruppe; andererseits sind ihre Unterschiede noch viel größer als in den mittleren Gruppen des periodischen Systems, so speziell der benachbarten 3. Gruppe. Die beiden Anfangsglieder, Be und Mg, die wie in jeder Gruppe die größten Sprünge in der Abstufung der Eigenschaften zeigen, stehen hier offenbar noch in engerer Zusammengehörigkeit mit der elektropositiveren Reihe der beiden Untergruppen, den Erdalkalien, wenn sie auch wenigstens dem Anfangsglied Zn der elektronegativeren Untergruppe etwas näherstehen, als es entsprechend in der 1. Gruppe des Systems (zwischen Li, Na und Cu) der Fall ist. Die Elektroaffinitätsreihenfolge ist daher mit ziemlicher Sicherheit (Ra), Ba, Sr, Ca, Mg, Be, Zn, Cd, Hg. Die Normalvalenz aller Mitglieder ist positiv und gleich 2, von negativen Kontravalenzen sind nur Andeutungen in Gestalt von Komplexbildung vorhanden, naturgemäß am deutlichsten in der elektronegativeren Nebengruppe der Schwermetalle und in dem schwächstelektropositiven Mitglied, also dem Anfangsglied Be, der Hauptgruppe; bei Be und Zn zeigt sich dies speziell in den Beryllaten und Zinkaten. Die Abstufung der Valenzaffinitäten ist bei den meisten Elementen der Gruppe derart, daß einwertige Verbindungsstufen nicht bestehen. Das rührt allerdings in einigen Fällen daher, daß die zweite Valenz noch stark genug ist, um bei wässrigen Lösungen das Wasser zu zersetzen; denn es sind die einwertigen Verbindungen BaCl, SrCl bekannt, die auf pyrochemischem Wege entstehen. In anderen Fällen sind keine Anzeichen von Einwertigkeit bisher beobachtet worden, selbst die Mercuroverbindungen enthalten anscheinend nur das zweiwertige Doppelatom —Hg—Hg—.

Die rapide Abstufung der Elektroaffinität in den Horizontalreihen des periodischen Systems bedingt, daß das Anfangsglied Be unserer Gruppe erheblich weniger elektropositiv ist, als sein Nachbar Li der 1. Gruppe, andererseits aber wiederum viel positiver als das benachbarte B der 3. Gruppe. Da gemäß einem zweiten Abstufungsgesetz innerhalb jeder Untergruppe die Elektropositivität mit steigendem Atomgewicht, also nach unten hin, zunimmt — und zwar am stärksten abgestuft in den ersten Gliedern — so kann die 1. Gruppe kein Element von annähernd derselben Elektroaffinität aufweisen, wie das Be, da ja schon ihr schwächstes Anfangsglied Li viel über Be steht. Dagegen weist die 3. Gruppe im Al ein Element von offenbar sehr ähnlicher Elektroaffinität auf, da hier die Elektroaffinitätsdifferenz beim Übergang zwischen 2.

und 3. Gruppe (Be ⟶ B) durch die tiefere Stellung $\begin{matrix} B \\ \downarrow \\ Al \end{matrix}$ wieder ausgeglichen wird. In der Tat ist die Analogie zwischen Be und Al auch im übrigen chemischen Verhalten so erheblich, daß man bekanntlich anfangs das Be als ein dreiwertiges Element betrachtet hat.

Das zweite Glied Mg, elektropositiver als Be, findet in dem schwächsten Anfangsglied Li der 1. Gruppe einen in der Elektroaffinität anscheinend sehr nahestehenden Genossen; gemeinsam ist ihnen beiden die Leichtlöslichkeit ihrer meisten Salze, deren deutliche Tendenz zur Kristallwasserbindung und die Schwerlöslichkeit ihrer Carbonate. Mit dem nächsttieferstehenden Gliede Sc der benachbarten 3. Gruppe ist keine nähere Analogie auffallend. Dem Be gegenüber erweist sich die größere Elektroaffinität des Mg in der viel stärkeren Löslichkeit seines Carbonats und Hydroxyds, die in ihrem Verhalten gegen Ammonsalzlösungen hervortritt.

Beide Anfangselemente haben mit den Elementen der 2. Nebengruppe die Fähigkeit zur Bildung von metallorganischen Verbindungen gemein, was offenbar an die Voraussetzung nicht zu hoher Ionenbildungstendenz gebunden ist; ferner ist die Leichtlöslichkeit und Hydratbildung ihrer Sulfate eine gemeinsame Eigenschaft; bei den Erdalkalien (und Radium) findet man eine deutliche Annäherung an diese Verhältnisse mit sinkendem Atomgewicht: das $CaSO_4$ ist, wenn auch schwer löslich, immerhin noch nicht als unlöslich im analytischen Sinne zu bezeichnen, und besitzt noch eine sehr typische Fähigkeit zur Bildung fester Hydrate. Bei den viel schwerer löslichen $SrSO_4$, $BaSO_4$ ($RaSO_4$) ist von Hydratbildung nichts mehr nachzuweisen — womit übrigens ein der kleinen aktiven Masse entsprechender geringer Hydratationsgrad in ihren gesättigten Lösungen keineswegs ausgeschlossen ist. Während die Löslichkeitsreihenfolge der schwerlöslichen Erdalkalihydroxyde, -fluoride und -oxalate der Elektroaffinitäts-Reihenfolge entspricht, also vom Ca bis Ba zunimmt, so zeigen ihre meisten anderen Salze, wie Sulfate, Nitrate und Chromate eine inverse[1]) Löslichkeitsreihe, wie sie für starke Kationen in Kombination mit starken Anionen häufig ist, die Carbonate haben unter sich etwa gleiche Löslichkeit. Wegen der Abhängigkeit dieser Abstufungen von der Temperatur und von der etwaigen Modifikation des Bodenkörpers sind strenge Gesetzmäßigkeiten nicht vorhanden und auch nicht zu erwarten. In der folgenden Tabelle sind die Verhältnisse für 18° dargestellt (Mol/Liter):

	NO_3	ClO_3	BrO_3	JO_3	Cl	Br	J
Ba . .	0,33	1,1	0,02	0,001	1,7	2,9	3,8
Sr . .	2,7	4,6	0,9	0,006	3,0	3,4	3,9
Ca . .	5,2 ↓	5,3 ↓	2,3 ↓	0,007 ↓	5,4 ↓	5,2 ↓	4,8 ↓

	SO_4	CrO_4	CO_3	C_2O_4	F	OH
Ba . .	10^{-5}	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$ ↑	0,009 ↑	0,22 ↑
Sr . .	$6 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$0,7 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	0,0009	0,06
Ca . .	$1,5 \cdot 10^{-2}$ ↓	$3 \cdot 10^{-2}$ ↓	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$0,4 \cdot 10^{-4}$	0,0002	0,02

Die abnehmende Ionenbildungstendenz ergibt des weiteren eine steigende

1) s. Allgemeiner Band.

Fähigkeit der Elemente, metalloidartige in organischen Solventien lösliche Verbindungen zu bilden: schon bei den Nitraten tritt dies hervor, trotzdem ihr starkes Anion zur starken Ionenbildung Anlaß gibt, Ba- und Sr-Nitrat sind nur in Wasser löslich, das des Ca löst sich bereits in Alkohol, und a fortiori die der übrigen Elemente dieser Gruppe. Noch deutlicher ist dies bei den Haloiden ausgeprägt, von denen schon die des Sr alkohollöslich sind, beim Be tritt bereits Ätherlöslichkeit auf und mehrere seiner Salze mit organischen Anionen lösen sich in allen bekannten organischen Lösungsmitteln. Soweit untersucht, scheint dies auch für Zn und Cd zu gelten, jedenfalls trifft es für die Mercuriverbindungen zu, von denen Äther- und Benzollöslichkeit mehrfach festgestellt ist (s. d. sowie „Nichtwässrige Lösungen“ im allgemeinen Band dieses Handbuchs).

Mit der Abstufung der Elektroaffinität in dieser Gruppe geht ferner parallel die Zersetzbarkeit der Carbonate und Hydroxyde unter Abspaltung der Oxyde: sie ist am geringsten bei dem positivsten Ba, das sowohl CO_2 wie H_2O sehr fest hält; beim Ca sind diese Affinitäten deutlich geringer, Mg und Be geben bereits lockere Bindungen und bei den Schwermetallen, den negativsten Gliedern der Gruppe, sind die Verbindungen leicht zersetzlich, ja beim Hg labil oder gar nicht existenzfähig. Für die Hydroxyde können als annähernder Maßstab dieser Affinitäten, soweit sie bekannt, die Hydratationswärmen benutzt werden:

$BaO, H_2O =$ 22300 cal.
$SrO, H_2O =$ 17700 „
$CaO, H_2O =$ 15540 „
$MgO, H_2O =$ 5000 „
$ZnO, H_2O =$ ca. 1300 „

Die Affinität zum H_2O in den Hydroxyden ist bei der Hauptgruppe deutlich schwächer als bei den entsprechenden (stärker positiven) Gliedern der ersten Hauptgruppe; dagegen bei der Nebengruppe deutlich stärker als bei den schwächer positiven Mitgliedern der ersten Nebengruppe. Gegenüber den Mitgliedern der dritten Gruppe kehren sich die Verhältnisse um.

Die Bildung von Hydriden steht ebenfalls in einem offenbaren Zusammenhang mit der Positivität der Elemente in dem Sinne, daß erstens nur die drei stärksten Ba, Sr, Ca überhaupt wohldefinierte Hydride bei den untersuchten Bedingungen zu bilden vermögen, zweitens, das des positivsten, des Ba, auch das stabilste ist, wie aus seiner Stabilität im Wasserstoffstrom bei der Temperatur seiner Sublimation (ca. 1400°) geschlossen werden darf, wo sein H_2-Dissoziationsdruck also erheblich unterhalb 1 Atm. liegen muß. Bei den anderen scheinen nach den sehr dürftigen quantitativen Angaben die Dissoziationsdrucke höher, also die Stabilität geringer zu sein. Auch die Stabilität der Superoxyde scheint dem gleichen Gesetz zu folgen: je schwächer positiv das Element, je schwächer auch die Bindung des Peroxydsauerstoffs, wie daraus zu schließen ist, daß CaO_2 bei Temperaturen (Rotglut) schon zerfällt, wo SrO_2 und BaO_2 noch beständig sind. Zum selben Schluß führt die leichtere Bildung von BaO_2 gegenüber den beiden anderen Peroxyden SrO_2 und CaO_2. Die Nebengruppe scheint in dieser Hinsicht keine Kontinuität mit der Hauptgruppe zu bilden; denn während von Mg und Be anscheinend keine Peroxyde bekannt sind, sind sie bei Zn und Cd wieder

vorhanden, hier wieder anscheinend beim Zn stabiler als Cd und bei Hg ist diese Fähigkeit wieder verschwunden.

Allerdings kann aus der Tatsache, daß gewisse Verbindungen nicht bekannt sind, streng genommen nicht gefolgert werden, daß sie gar nicht existenzfähig sind, sondern nur, daß sie unter solchen Umständen sich nicht zu bilden vermögen, wo analoge Verbindungen stabil sind; soviel darf man jedoch mit großer Sicherheit schließen, daß die in Frage kommenden Affinitäten bei den betreffenden Elementen schwächer als in anderen Fällen sind.

Abegg.

Beryllium. Be.

Vorkommen. Es kommen mehrere Beryllium enthaltende Mineralien in der Natur vor; da dieselben aber nur in kleineren Mengen auftreten, gehört das Beryllium zu den seltneren Elementen. In diesen Verbindungen wird das Beryllium zumeist von Aluminium und Silicium begleitet; der Beryll — wohl das wichtigste Mineralvorkommnis, — ist wesentlich ein Doppelsilicat von Beryllium und Aluminium, das der Formel $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ entspricht. Es kristallisiert in hexagonalen Prismen, welche durch kleine Mengen anderer Metalle fast immer gefärbt sind und sehr selten ganz farblos auftreten. Die durchsichtigen grünen Beryllarten sind als Smaragd, die blaugrünen als Aquamarin bekannt. Ein zweites Beryllium-Aluminium-Silicat ist der Euklas, dessen Zusammensetzung der Formel $2BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$ entspricht. Chrysoberyll oder Cymophan enthält Beryllium und Aluminium[1]) und darf als Berylliumaluminat $BeO \cdot Al_2O_3$ angesehen werden. An Kieselsäure gebunden kommt es ferner als Phenakit Be_2SiO_4 vor. In anderen Mineralien[2]), wenn dabei nur in kleineren Mengen, wird es auch vorgefunden; solche sind Leukophan und Melinophan, die wesentlich als Beryllium-Calcium Doppelsilicate in Verbindung mit Fluornatrium angesehen werden dürfen. In einigen Gadolinitarten, in Muromontit, Alvit usw. kommt es auch vor.

Geschichtliches. Das Oxyd des Berylliums, die Beryllerde, wurde von Vauquelin[3]) im Jahre 1797 im Beryll und Smaragd entdeckt. Bei der Analyse dieser Mineralien tauchte eine Erde auf, die zwar einerseits der Tonerde und andrerseits der Kalkerde sich sehr ähnlich zeigte, bei näherer Untersuchung aber ein von diesen ziemlich abweichendes Verhalten aufwies. Entgegen der Kalkerde ließ sich aus dem neuen Oxyd ein lösliches Sulfat herstellen, aus diesem Sulfat könnten aber keine den Alaunen ähnliche Doppelsalze erhalten werden. Die neue Erde wurde vom Entdecker nicht besonders bezeichnet; wegen des süßen Geschmacks der aus ihr erhaltenen Salze wurde derselben von den Herausgebern der *Annales de Chimie* der Name Glucine beigelegt. Da andere Verbindungen dieselbe Eigenschaft aufweisen, wurde aber diese Bezeichnung bald durch Beryllerde (vom Mineral Beryll) ersetzt. Während man Glucinium noch heutzutage als Bezeichnung für das Metall gebraucht, wird es jetzt meistens Beryllium benannt. Das Element selbst wurde erst etwa dreißig Jahre später von Wöhler isoliert.

Wertigkeit. Bis in die letzte Zeit bildete die Wertigkeit des Berylliums eine Streitfrage, die sehr oft und von vielen Seiten lebhaft diskutiert wurde. Die große Ähnlichkeit zwischen der Beryllerde und der Tonerde veranlaßte Berzelius für jene die Formel Be_2O_3 anzunehmen. Andrerseits wurde gezeigt, daß verschiedene Verbindungen des Berylliums viel einfachere Formeln

erhalten, wenn das Element als zweiwertig angenommen wird. Zu diesem Schluß gelangte Awdejew aus der Analyse des Kaliumberylliumsulfats und des Kaliumberylliumfluorids[1]), sowie Scheffer durch eine Untersuchung der Berylliumphosphate.[4])

Von Debray[5]) wurde ferner darauf hingewiesen, daß die Beryllerde kristallographisch ebenso nahe der Zinkerde wie der Tonerde steht, und daß sie in mancher Beziehung, z. B. in der Bildung von Doppelverbindungen viel näher dem Magnesium kommt. Bald wurde die eine Ansicht, bald die andere vertreten. Es wurden verschiedene Gründe für jede vorgebracht, ohne daß eine strenge Entscheidung getroffen werden konnte. In der Hoffnung, die Frage auf Grund des Dulong-Petitschen Gesetzes zu entscheiden, stellten Nilson und Pettersson[6]) das Metall in möglichst reinem Zustande dar und bestimmten davon die spezifische Wärme. Zwischen 0° und 100° C ergab sich der Wert 0,4084, welcher, wenn das Element als dreiwertig angenommen wird, einer Atomwärme gleich 5,54 entspricht. Der daraus gezogene Schluß, daß das Beryllium ein dreiwertiges Element darstelle, durfte aber nicht ohne weiteres angenommen werden. Von Brauner[7]) wurde hervorgehoben, daß das Beryllium als dreiwertiges Element nicht in das periodische System paßt und es wurde gleichzeitig darauf hingewiesen, daß ebenso wie dem Bor und Kohlenstoff bei niederer Temperatur sehr kleine Atomwärmen zukommen, auch das ihnen nahestehende Beryllium einen kleineren Wert haben dürfte, einen Wert, der mit ansteigender Temperatur in bedeutendem Maße zunehmen würde. Diese Vermutung stellte sich in der Tat als richtig heraus, indem Bestimmungen bei höherer Temperatur größere Werte ergaben. Folgende Zahlen[8]) wurden für die spezifische Wärme zwischen den beigefügten Temperaturgrenzen erhalten:

0°—46,3°	0°—100°	0°—214°	0°—299,5°
0·396	0·425	0·475	0.505

Aus eigenen Versuchen berechnete Humpidge[9]) folgende Werte, welche die spezifische Wärme für eine Reihe von Temperaturen angeben:

0°	100°	200°	300°	400°	500°
0·3756	0·4702	0·5420	0·5910	0·6172	0·6206

Aus den Zahlen geht hervor, daß eine Entscheidung der Wertigkeit auf Grund der Wärmekapazität kaum möglich war, da auch bei andern Elementen, z. B. Eisen, ein ähnliches Ansteigen beobachtet wird. Die Bestimmung und Vergleichung der Werte des Molekularvolumens[8]) verschiedener Metalloxyde führten auch zu keinem entscheidenden Schluß, wenn auch diese Betrachtungen auf die Dreiwertigkeit hinzuweisen schienen. Erst auf Grund des Avogadroschen Satzes wurde die Wertigkeit mit Sicherheit durch Bestimmung der Dampfdichte[10]) des Chlorberylliums festgelegt.

Die ersten Versuche zur Messung der Dampfdichte des Berylliumchlorids schlugen fehl, da es sich beim Verdampfen unter gewöhnlichen Umständen im Luftraum unter Freiwerden von Chlor zersetzt. Die Ursache dieses Zerfalls liegt nicht in einer Dissoziation des Chlorids, sondern muß der Einwirkung der feuchten Luft zugeschrieben werden. Es tritt diese Zersetzung nicht ein, wenn das Chlorberyllium im Chlorwasserstoff- oder Kohlensäurestrom in Dampfform übergeht. Demgemäß wurden die Dampfdichtebestimmungen in einer Kohlensäureatmosphäre ausgeführt, und da die $BeCl_2$-Dämpfe Glas und Porzellan heftig anzugreifen schienen, wurden Platingefäße verwendet. Folgende

Zusammenstellung gibt die bei verschiedenen Temperaturen von Nilson und Pettersson erhaltenen Zahlen wieder (Luft = 1):

Temperatur	589°	597°	604°	686°	720°	745°	812°
Dampfdichte	3,067	3,031	3,090	2,853	2,926	2,753	2,793.

Versuche von Humpidge ergaben

635°	785°
2,733	2,714.

Berechnet für $BeCl_2$ = 2,77.

Die nahe Übereinstimmung zwischen den gefundenen Zahlen und der für $BeCl_2$ berechneten läßt wohl keinen Zweifel über die Zweiwertigkeit bestehen und derselbe Schluß ist aus der Dampfdichte des Bromberylliums[9]) zu ziehen. Die bei niederen Temperaturen beobachteten größeren Werte sind analog den bei vielen andern Körpern, wie z. B. Essigsäure und Ameisensäure, gefundenen abnorm hohen Zahlen.

Durch Auflösung von Beryllerde in Essigsäure und Zusatz der äquivalenten Menge Acetylaceton läßt sich Berylliumacetylacetonat darstellen, welches durch Umkristallisieren aus Wasser leicht in reinem Zustande zu erhalten ist. Die Verbindung schmilzt bei 108° und siedet unter Atmosphärendruck unzersetzt bei 270° C. Dampfdichtebestimmungen mit diesem Körper im Diphenylamin- resp. Quecksilberdampf ergaben 7,26 resp. 7,12, während der aus der Formel $Be(C_5H_7O_2)_2$ berechnete Wert 7,16 beträgt.[11]) Diese Bestimmung schließt sich also den andern an.

Zum selben Schluß wird man geführt durch die Bestimmung der Molekulargröße gelöster Berylliumverbindungen nach der Beckmannschen Siedemethode.[12]) Unter Anwendung von wasserfreiem Chlorberyllium als gelöstem Körper und Pyridin als Lösungsmittel wird eine Molekulargröße in fast genauer Übereinstimmung mit der Formel $BeCl_2$ gefunden. Für die Zweiwertigkeit sprechen auch deutlich die Verbindungen, welche das Beryllium mit der Oxalsäure[12]) bildet; diese sind nämlich ganz anderer Art als diejenigen, welche die Säure mit den Sesquioxyden gibt. Bei Aluminium, Chrom und Eisen sind Salze der allgemeinen Formel $M \equiv (COO \cdot COOR)_3$ dargestellt worden, wo R ein Alkalimetall bezeichnet. Diese Salze sind ihren chemischen Reaktionen nach komplexe Verbindungen, eine Auffassung, die durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit und der Überführungszahl bewiesen wird. Das Beryllium andererseits bildet Oxalsäureverbindungen, welche sowohl nach ihren Reaktionen, wie ihren physikalischen Eigenschaften insgesamt Doppelsalze und von den Komplexsalzen der dreiwertigen Elemente fundamental verschieden sind. Neuerdings sind von einigen Seiten Beobachtungen vorgebracht worden, welche für die Dreiwertigkeit sprechen sollen. So z. B. entspricht das Berylliumsalz der Kieselwolframsäure[13]) sowohl seinen kristallographischen Eigenschaften, wie seiner Zusammensetzung und der Reaktionen nach den Salzen dreiwertiger Elemente. Auch ergibt die Bestimmung des atomaren Lösungsvolumens[14]) des Berylliums einen wesentlich größern Wert, als für andere zweiwertige dem Beryllium nahestehende Elemente gefunden wird. Solche Beobachtungen sind als Beweis für die Zweiwertigkeit sehr unzulänglich und werden wohl durch das allgemein abnorme Verhalten der ‚typischen' Elemente erklärt.

Stellung im Elementensystem. Ähnlich den andern der ersten Periode des Elementensystems angehörenden Elementen zeigt Beryllium bedeutende Abweichungen in seinen Eigenschaften und seinem Verhalten von

den andern mit größerem Atomgewicht in derselben Gruppe stehenden Elementen. Seiner Stellung nach bildet das Beryllium den Übergang von dem Lithium mit stark ausgeprägtem metallischem Charakter zu dem Bor, bei welchem die metallische Natur nur wenig zum Vorschein kommt.

Gerade wie Lithium sich vielfach anders als die echten Alkalimetalle verhält und in seinen Eigenschaften dem Magnesium nähert, so tut dies auch Beryllium, indem es dem in der dritten Gruppe des periodischen Systems ähnlich stehenden Aluminium sehr nahe kommt. Dieser Ähnlichkeit wegen wurde die Natur des Berylliums, indem man das Element als zur dritten Gruppe gehörend betrachtete, lange Zeit nicht richtig verstanden.

Die Ähnlichkeit zeigt sich in erster Linie in der Art des Vorkommens der beiden Elemente in der Natur. Die Beryllerde und die Tonerde treten beide auf in den wichtigsten Be-Mineralien und jede ist als Naturprodukt der Hauptmenge nach an Kieselsäure gebunden. Die Oxyde beider sind schwer schmelzbar und lassen sich durch Magnesium, nicht aber durch Kohlenstoff zu Metall reduzieren. In metallischem Zustande verhalten sich die Elemente einander auch sehr ähnlich. Durch verdünnte Salz- sowie Schwefelsäure werden sie leicht in Lösung gebracht, während Salpetersäure, selbst konzentrierte, nur sehr wenig darauf einwirkt. Beide lösen sich in Ätzalkalilösung unter Wasserstoffentwicklung auf. Diesem Verhalten gemäß wirken die Oxyde beider Metalle zugleich als schwache Basen und als schwache Säuren. Be und Al sind somit befähigt, nicht nur positiv geladene Kationen zu liefern, sondern auch als Komponenten komplexer Anionen aufzutreten. In allen Fällen sind die entsprechenden Salze merklich hydrolytisch gespalten. Trotz derartiger deutlich ausgesprochener Ähnlichkeiten steht doch das Be näher dem Magnesium als irgendeinem andern Element. Gemäß der Zweiwertigkeit vermag das Beryllium keine Alaune zu bilden und die Be-Verbindungen sind vom selben allgemeinen Typus wie diejenigen von Magnesium und den andern Elementen der zweiten Gruppe. Die Isomorphie der entsprechenden Beryllium- und Magnesiumsalze ist zwar unvollkommen und zuweilen zeigen sie sogar in der Kristallform bedeutende Unterschiede. Dieselben Verhältnisse kommen aber zwischen den Salzen von Lithium und Natrium, sowie von Bor und Aluminium vor. Der doppelten Einteilung der Gruppe entsprechend läßt sich im Verhalten des Berylliums einerseits Ähnlichkeit mit der Erdalkali-, andererseits mit der Zinkuntergruppe erblicken. Bei Betrachtung der Reihe Ba, Sr, Ca, Mg, Be erkennt man in bezug auf manche Eigenschaften eine stetige Abstufung, die mit der abnehmenden Elektroaffinität Hand in Hand geht. So fällt die Stärke der Basen mit abnehmendem Atomgewicht also von links nach rechts, bis schließlich bei Be das Hydroxyd amphoter geworden ist; dementsprechend steigt die Neigung zur Bildung basischer Verbindungen. Von links nach rechts steigt die Löslichkeit der Sulfate, während die Löslichkeit der Hydroxyde stetig abnimmt. Dieselbe Reihenfolge ergibt ferner die Stabilität der Carbonate gegen Temperaturerhöhung, indem das Baryumcarbonat das feuerbeständigste ist.

Von den Elementen der zweiten Nebengruppe ist das Beryllium mit dem Zink am meisten verwandt; speziell zeigt sich dieses im Verhalten der Metalle und der Hydroxyde gegen Alkalilösungen — in der Bildung komplexer Anionen. Von Beryllium auf Zink übergehend nimmt diese Fähigkeit zur Komplexbildung deutlich zu, da die Elektroaffinität abnimmt.

Gewinnungs- und Reinigungsmethoden der Verbindungen. Das

wichtigste Ausgangsmaterial für die Darstellung der Berylliumverbindungen bildet der Beryll; zum Aufschließen dieses Minerals lassen sich mehrere Methoden in Anwendung bringen.

Nach einer Methode[5]) wird das fein gepulverte Mineral mit Kohle innig gemischt und das Gemenge zur Rotglut in einem Porzellanrohr im Chlorstrom erhitzt. Vollständige Spaltung des Berylls tritt ein und es entstehen daraus die Chloride von Be, Al, Si und Fe, welche sich im kälteren Teile des Rohres aufsammeln. Eine partielle Trennung läßt sich durch die verschiedene Flüchtigkeit der Chloride erzielen.

Das Aufschließen gelingt auch, wenn das Mineral mit Alkalicarbonat, Ätzkalk, Bleioxyd, Mangandioxyd, Fluorkalium oder Fluorammonium geglüht wird. Bei Gebrauch von kohlensaurem Kalium wird die abgeglühte Schmelze mit Schwefelsäure behandelt, durch Erhitzen die Kieselsäure unlöslich gemacht und nach dem Verdünnen abfiltriert. Beim Einengen scheidet sich dann fast alles Aluminium als Kalialaun aus und auf Zusatz von Ammoniak fällt Berylliumhydroxyd aus.

Zum Aufschließen des Leukophans[15]), nach Rammelsberg $Na_2(BeCa)_3(CaF_2)_2(SiO_3)_5$, genügt einfach das Anrühren des zerkleinerten Minerals in einer Platinschale mit Wasser und Versetzen mit konzentrierter Schwefelsäure, wobei das im Mineral vorhandene Fluor entweicht. Durch Erhitzen wird der größte Teil der Schwefelsäure verjagt und der Rückstand darauf der gleichen Behandlung nochmals unterworfen. Der Schaleninhalt wird darauf mehrmals mit Wasser ausgekocht; die Lösung enthält fast alles Beryllium, während die Kieselsäure und der größte Teil des Calciums als Sulfat ungelöst zurückbleiben.

Beim Erhitzen von Beryll mit Kohle in einer Kohlenröhre im elektrischen Ofen verliert es den größten Teil des vorhandenen Siliciums unter Zurücklassung einer aus den Carbiden von Be und Al, sowie Si bestehenden Masse. Wenn diese mit Fluorwasserstoffsäure behandelt wird, so erhält man sofort eine ziemlich reine Lösung des im Wasser leicht löslichen Fluorberylliums.[16]) Diese Behandlung gelingt auch im technischen Maßstabe, wenn der Beryll mit Calciumcarbonat gemischt wird. Beim Arbeiten im großen wird die aus dem elektrischen Ofen erhaltene Masse der Luft ausgesetzt; durch Einwirkung des Wasserdampfs werden die Carbide zersetzt und beim Behandeln des Rückstandes mit wässrigem Fluorwasserstoff oder Ammoniumcarbonat geht das Beryllium in Lösung.

Das Produkt der beschriebenen Aufschließungsmethoden ist eine Lösung, aus welcher durch Ammoniak nur unreines Berylliumhydroxyd gefällt wird. Die fremden Bestandteile sind Aluminium und Eisen und zu deren Entfernung und Darstellung der reinen Beryllerde sind mehrere Methoden vorgeschlagen worden.

Nach einer von Berzelius empfohlenen Methode[17]) soll das unreine Oxyd in Salzsäure aufgelöst und die Hydroxyde von Be, Al und Fe durch Ammoniak zusammen gefällt werden. Diese werden dann mit konzentrierter Salmiaklösung lange Zeit unter fortwährendem Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht; dabei geht das Beryllium als Chlorberyllium in Lösung, während die zwei andern Hydroxyde unlöslich zurückbleiben.

Nach einer zweiten Methode[9])[15])[17]) werden die gefällten Hydroxyde mit reiner Ammoniumcarbonat-Lösung digeriert. In die abfiltrierte Lösung wird dann ein starker Dampfstrom eingeleitet, wobei ein basisches Beryllium-

carbonat sich ausscheidet. Der Niederschlag wird wieder in Salzsäure aufgelöst, durch Ammoniak gefällt und die beschriebene Behandlung mehrmals wiederholt. Auf diese Weise erhält man einen schneeweißen Niederschlag von basischem Berylliumcarbonat, das beim Glühen ein weißes voluminöses Pulver von Berylliumoxyd hinterläßt. Dieser Methode zur Trennung Be von Al und Fe darf wohl das meiste Zutrauen geschenkt werden. In theoretischer Hinsicht hängt sie von der Löslichkeit des Berylliumcarbonats bez. -hydroxyds, wohl wegen Bildung komplexer Be-Ionen, in Ammoniumcarbonat-Lösung ab. Durch den Wasserdampfstrom wird Ammoniak und Kohlensäure aus der Lösung entfernt, wodurch die komplexen Be-Ionen gespalten werden und es scheidet sich demzufolge das schwerlösliche Carbonat bez. basische Salz ab. Das so gewonnene Oxyd, wenn auch fast vollständig rein, ergibt in den meisten Fällen eine schwache grüngelbe Färbung[18]) beim Auflösen in konzentrierter Salzsäure und zum Entfernen der Spuren Fremdsubstanzen (wahrscheinlich Eisen und Zink), welche diese Färbung verursachen, muß das gefällte Hydroxyd in Ammoniumcarbonat aufgelöst und mit Überschuß von reinem Schwefelammonium versetzt. Die Lösung wird im verschlossenen Gefäß mehrere Stunden aufbewahrt und danach auf 90° erwärmt; es scheiden sich dabei schwarze Flocken in kleiner Menge aus, welche abfiltriert werden. Die Lösung mit Dampfstrom behandelt und der Niederschlag geglüht ergibt das vollständig reine Oxyd, das in konzentrierter HCl eine wasserhelle Lösung liefert. Andere Methoden[19]), welche als geeignet zur Trennung von Be und Al vorgeschlagen worden sind, beruhen auf dem verschiedenen Verhalten gegen Schwefligsäure und Alkaliacetat. Gegen Essigsäure verhält sich $Be(OH)_2$ wesentlich anders als $Al(OH)_3$ und $Fe(OH)_3$. Beim Abdampfen der gemischten Hydroxyde mit Essigsäure bildet sich ein in Chloroform spielend lösliches basisches Be-Acetat, welches aus dieser Lösung durch Wasser nicht ausgeschüttelt wird. Nach dieser Behandlungsweise läßt sich die Trennung der Metalle leicht herbeiführen.[20])

Gewinnung des Metalls. Die Methoden zur Darstellung des Elements lassen sich folgendermaßen einteilen:

1. Reduktion der Berylliumhaloide bei hoher Temperatur durch Einwirkung der Alkalimetalle. 2. Reduktion des Berylliumoxyds bei Weißglut durch metallisches Magnesium. 3. Feuerflüssige Elektrolyse geschmolzener Berylliumhaloide enthaltender Gemische.

Wöhler, der das freie Element zuerst erhalten hat, erhitzte Chlorberyllium mit metallischem Kalium[21]), wobei Reduktion unter heftiger Wärmeentwicklung stattfindet. Das nach dieser Methode gewonnene Produkt war aber sehr unrein und stellte ein fein verteiltes, wenig charakteristisches Pulver dar. Der Reduktion des Chlorberylliums durch Alkalimetall liegt auch die von Debray beschriebene Methode[5]) zugrunde. Die Arbeitsweise war derart geändert, daß das Chlorid und das Alkalimetall nicht zusammen, sondern getrennt erhitzt werden. In ein Glasrohr werden zwei aus einem Gemisch von Tonerde und Kalk hergestellte, stark geglühte Schiffchen gebracht, von denen das eine wasserfreies Chlorberyllium, das andere metallisches Natrium enthält. Durch das Rohr wird ein trockner Wasserstoffstrom geleitet und die Temperatur auf Rotglut erhöht. Die durch den Wasserstoffstrom mitgeführten $BeCl_2$-Dämpfe gelangen auf diese Weise über das stark erhitzte Natrium und werden durch letzteres zu Metall reduziert. Das sich bildende schwärzliche Gemenge von Chlornatrium und Beryllium gibt beim Umschmelzen mit mehr

Chlornatrium Kügelchen des Metalls, die sich von NaCl durch Behandlung mit Wasser leicht abtrennen lassen.

Ein vorteilhafteres Ausgangsmaterial als das Chlorid bildet das Kaliumberylliumfluorid KF · BeF_2[15]), welches sich ziemlich leicht in reinem Zustande erhalten läßt und bei relativ niedriger Temperatur zum Schmelzen gebracht werden kann. Das Doppelfluorid wird mit der entsprechenden Menge Natrium und überschüssigem Natriumchlorid in einem durch Eisendeckel luftdicht verschließbaren Stahltiegel etwa eine halbe Stunde lang im Gasofen erhitzt. Nach Behandlung mit Wasser erhält man einen zum Teil kristallinischen, zum Teil pulverförmigen Rückstand; die Kriställchen stellen das fast reine Metall dar.

Wie die meisten Metalloxyde läßt sich die Beryllerde nach der oben angegebenen zweiten Methode durch Einwirkung von metallischem Magnesium[22]) bei hoher Temperatur zu Metall reduzieren. Zu diesem Zweck wird frisch geglühte Beryllerde mit fein verteiltem Magnesiumpulver entweder im einseitig geschlossenen Glasrohr oder im Porzellanschiffchen im Wasserstoffstrom erhitzt. Es bleibt eine graue Masse, in welcher sich metallisches Beryllium vorfindet; nach dieser Methode dargestellt, ist es aber stark mit Silicium verunreinigt.[15])

Zur Darstellung gelangt man am bequemsten durch Anwendung des elektrischen Stromes. Versuche, das freie Metall sowie ein Berylliumamalgam durch Elektrolyse konzentrierter wässriger Lösungen zu gewinnen, führen nicht zum Ziele; es scheidet sich nichts als das Hydroxyd[6]) ab. Becquerel will das Metall durch Elektrolyse eisenhaltiger $BeCl_2$-Lösungen zwischen Platinelektroden erhalten haben, — es ist aber zu zweifeln, daß dabei das reine Metall auftritt. Demgemäß wird man auf die Elektrolyse geschmolzener Berylliumverbindungen verwiesen. In reinem Zustande leitet das geschmolzene Chlorid, sowie das Fluorid den elektrischen Strom[6])[23]) nur wenig, durch Zusatz von Alkalihaloid werden aber dieselben sofort zu guten Leitern gemacht. Um eine gutleitende, leicht schmelzbare Masse zu erhalten[24]), verdampft man Chlorberylliumlösung unter Zusatz von Alkali- oder Erdalkälichorid (Mg und Ca ausgenommen) und Salmiak zur Trockne und elektrolysiert in einem aus Schmiedeeisen hergestellten Schmelztiegel. Die Einrichtung des Apparats ist genau dieselbe, welche von Borchers zur Darstellung von Lithium und Magnesium empfohlen wird. Lebeau[23]) gebraucht zur Elektrolyse die leicht schmelzbaren Natrium-Doppelfluoride NaF · BeF_2 und 2NaF · BeF_2. Als Gefäß dient ein Nickeltiegel, welcher gleichzeitig den negativen Elektroden bildet; der positive Elektrode ist eine Graphitstange. Beim Durchfliessen des Stromes scheidet sich metallisches Beryllium auf der Tiegelwand aus. Nach dem Versuch wird der Tiegelinhalt mit kochendem Wasser behandelt und es bleiben zurück kleine unregelmäßige Kristalle vom reinen Metall. Patentangaben[25]) gemäß kann man das Metall bequem aus dem Oxyd oder aus Chrysoberyll erhalten, wenn dieselben mit Fluoriden oder Chloriden der Alkali- oder Erdalkalimetalle im Flammenbogen zusammengeschmolzen und bei Weißglut elektrolysiert werden.

Eigenschaften des Metalls. Das Beryllium stellt wohl das am wenigsten bekannte und am mangelhaftesten studierte Glied in der Reihe der sogenannten typischen Elemente dar. Die Ursache davon ist wohl in den Schwierigkeiten zu suchen, welche früher mit der Bereitung des Metalls verbunden waren. Die meisten Chemiker, die sich mit den Eigenschaften des

Berylliums beschäftigten, haben nur ein mehr oder weniger unreines Material in den Händen gehabt. Diese Tatsache erklärt den Mangel an Übereinstimmung zwischen den Angaben verschiedener Autoren über die Eigenschaften des Metalls, und bei Besprechung der Eigenschaften muß dieser Mangel in Erinnerung gebracht werden. Die stark ausgesprochene Reaktionsfähigkeit des von Wöhler zuerst erhaltenen Metalls ist wohl einem Kaliumgehalt zuzuschreiben.

In kompakter Form hat das Metall eine silberweiße, als Pulver eine dunkelgraue Farbe; es läßt sich schmieden und zu Blech aushämmern. Spez. Gew. an einem fast reinen Präparat bestimmt = 1,85 [9]); Atomvolum = 4,9. Bei gewöhnlicher Temperatur wird es an der Luft nicht verändert; beim Erhitzen findet Oxydation statt und das Metall überzieht sich mit einer dünnen Schicht von Oxyd, die seiner schweren Vergasbarkeit wegen die weitere Oxydation verhindert. Es schmilzt unterhalb 1000°. Pulverförmiges Beryllium verbrennt mit brillanter Feuererscheinung. Auf Wasser [9]) wirkt das Metall in reinem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein; auch beim Kochen tritt Zersetzung nicht ein. In verdünnten Säuren löst sich das pulverförmige Metall auf, während das kompakte sich dem Aluminium sehr ähnlich verhält. Es löst sich ziemlich leicht in verdünnter Salzsäure sowie Schwefelsäure auf; verdünnte sowie konzentrierte Salpetersäure ist fast wirkungslos und selbst beim Erwärmen wird das Metall nur wenig angegriffen. In wässrigen Lösungen der Ätzalkalien löst es sich sehr leicht unter Wasserstoffentwickelung auf, in Ammoniaklösung nicht. Bei höherer Temperatur wird das Metall reaktionsfähiger; bei gelinder Erwärmung verbindet es sich direkt mit Chlor, bei stärkerem Erhitzen auch mit Brom und Jod. Trockener Chlorwasserstoff wird auch beim Erhitzen zerlegt. In Schwefeldampf [6]) bleibt es unverändert, reagiert aber leicht mit Silicium unter Bildung eines harten spröden Körpers, der auch entsteht, falls Beryllium in Porzellangefäßen dargestellt wird.

Lösungstension. Die Fähigkeit des Berylliums, aus sauren Lösungen Wasserstoff zu entwickeln, weist auf eine erhebliche Lösungstension des Metalls hin. Wenn auch dieselbe nicht elektromotorisch gemessen worden ist, so ist sie aus mehreren Gründen wahrscheinlich größer als beim Zink [26]), aber kleiner wie beim Magnesium. Für letzteres spricht die größere Beständigkeit an der Luft und das Verhalten des Metalls gegen Wasser. Daß das kompakte Metall von Salpetersäure nicht angegriffen wird, läßt sich auf sekundäre Umstände (vielleicht Passivität) zurückführen, die bei der Wirkung dieser Säure immer in Betracht zu ziehen sind. Die Entwickelung von Wasserstoff aus den Lösungen der starken Alkalihydroxydlösungen, trotzdem die Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen in solchen Lösungen sehr klein ist, läßt sich durch den kleinen osmotischen Gegendruck der einfachen Be-Ionen infolge der Bildung von komplexen Anionen erklären.

Ionenbildung. Beryllium bildet positiv geladene zweiwertige farblose Ionen, welche durch einen auffallend süßen Geschmack charakterisiert werden, eine Eigenschaft, welche die zuerst erteilte Bezeichnung des Elements veranlaßt hat. Diese Kationen bedingen die charakteristischen Reaktionen der gewöhnlichen Berylliumsalzlösungen. Bezüglich der elektrischen Ladung der Be-Ionen und damit der Wertigkeit des Elements darf hier auf die Fähigkeit der Salze, kolloidale Lösungen auszufällen [27]), hingewiesen werden. Die Ladung der Ionen ist in erster Linie die Eigenschaft, von der die ausflockende Wirkung abhängt, und das Ausfällungsvermögen der Be-Salze weist deutlich

auf die Doppelladung der basischen Ionen hin. In den Lösungen der starken Alkalien ist das Beryllium in anderer Form nämlich als komplexe Anionen $HBeO_2'$ und BeO_2'' enthalten; dieselben treten als elektrolytische Dissoziationsprodukte der in Lösung vorhandenen Alkaliberyllate auf. Die Bildung solcher Ionen entspricht der schon erwähnten Fähigkeit des Berylliumhyroxyds, als schwache zweibasische Säure zu wirken. Über die Leitfähigkeit der Be-Salzlösungen sowie über die damit zusammenhängende Beweglichkeit des Be-Ions liegen nur wenige Angaben vor; dieselben werden bei Besprechung der einzelnen Verbindungen mitgeteilt.

Komplexbildung. Der kleineren Elektroaffinität gemäß ist wohl die Tendenz des Be-Ions zur Komplexbildung größer als bei Magnesium und den Elementen der Calciumreihe. Wenn auch die Berylliumverbindungen nur sehr ungenügend untersucht worden sind, so sieht man die Tendenz zur Komplexbildung im Kristallwassergehalt der meisten Be-Salze, in der Bildung mancher Doppelsalze mit den Alkalimetallen, und auch in der Löslichkeit des Berylliumhydroxyds in vielen Be-Salzlösungen. Die Be-Salzlösungen lösen nämlich alle große Mengen Be-Hydroxyd und -Carbonat auf, im letzteren Falle unter CO_2-Entwickelung. Die aufgelösten Mengen sind in starken Lösungen den Konzentrationen ungefähr proportional, was bei verdünnten Lösungen nicht so deutlich hervortritt. Die Löslichkeit hängt von dem Säureradikal ab, doch kommen im allgemeinen drei Äquivalente Be auf ein Säureradikal, nur bei Essigsäure etwa sechs. In neuerer Zeit sind ferner mehrere Be-haltige organische Verbindungen dargestellt worden, in welchen die besprochene Tendenz sehr klar hervorgeht. Mit der Weinsäure, Weinsäuremonomethylester, Äpfelsäure tritt das Beryllium in Verbindung und es sind mehrere komplexe Körper erhalten worden, in denen Hydroxylwasserstoffatome der Säuren durch Metall ersetzt werden. Es ist ferner eine Berylliumverbindung erhalten worden, welche der in der Fehlingschen Lösung vorhandenen Kupferverbindung und der entsprechenden Bleiverbindung ganz analog ist. Gegen die Weinsäure verhält sich demgemäß das Beryllium wie ein zweiwertiges Metall, da nur die zweiwertigen basenbildenden Metalle mit Weinsäure komplexe Verbindungen eingehen. Diese komplexen Be-Derivate werden dadurch ausgezeichnet, daß sie ein abnorm hohes optisches Drehungsvermögen im Vergleich mit den gewöhnlichen weinsauren Salzen besitzen. Die einzelnen Werte für die Drehung dieser Körper werden später bei Besprechung der weinsauren bez. äpfelsauren Salze angegeben. Gemäß dieser Eigenschaft der kristallinischen komplexen Be-Verbindungen wirken wässerige Lösungen der Berylliumsalze drehungsvergrößernd auf Weinsäure- und Äpfelsäurelösungen und die Maxima der beobachteten spezifischen Drehungen sind identisch mit den Drehungswerten der im festen Zustande erhaltenen Verbindungen. Die optisch aktiven Körper, bei welchen das Beryllium diese vergrößernde Wirkung ausübt, sind ausschließlich mehrbasische Oxysäuren sowie deren Salze und Ester.

Hydrolyse und Reaktionen der Salze. Der schwach basischen Natur des Berylliumhydroxyds entsprechend erleiden die Salze in wässeriger Lösung eine deutliche hydrolytische Spaltung[28]); im Falle des Chlorids wird diese

$$BeCl_2 + 2H_2O = Be(OH)_2 + 2HCl.$$

Dementsprechend zeigen die Salze der stärkeren Säuren ausgeprägte saure Reaktion und verhalten sich in mancher Beziehung anders wie Lösungen

anderer Metallsalze. In der bedeutenden Hydrolyse seiner Salze unterscheidet sich Beryllium deutlich von dem anderen Metalle der zweiten Gruppe, da die entsprechenden Salze dieser Metalle bei weitem nicht so stark hydrolytisch gespalten sind. Der Grad der Hydrolyse wird bei den einzelnen Salzen angegeben. Auf Grund der schwach sauren Natur des Berylliumhydroxyds müssen die dieser Säure entsprechenden Alkaliberyllate sehr stark hydrolysiert werden und bei den Versuchen zur Darstellung dieser Körper in freiem Zustand hat man es deswegen nötig gefunden, ganz besondere Maßregeln zu treffen, um die Spaltungswirkung des Wassers aufzuheben.

Beim Zusammentreten von Be-Salzlösungen, also $Be^{\cdot\cdot}$-Ionen, mit OH'-Ionen, wie bei Zusatz von Lösungen der Alkali- und Erdalkalihydroxyde, sowie Ammoniak scheidet sich das wenig lösliche $Be(OH)_2$ ab. Im überschüssigen KOH oder NaOH löst sich der Niederschlag leicht auf infolge von Komplexbildung; in Ammoniak ist das Hydroxyd aber nur wenig löslich und dementsprechend tritt Fällung wieder ein, wenn die Ätzalkalilösung mit Ammoniumsalz versetzt wird.

Infolge der Schwerlöslichkeit des Hydroxyds, oder, was damit gleichbedeutend ist, infolge des kleinen Ionenlöslichkeitsprodukts $Be^{\cdot\cdot} \cdot OH'^2$ tritt Fällung auf Zusatz von Ammoniak selbst bei Gegenwart von Ammoniumsalz ein. In diesem Verhalten unterscheidet es sich von Magnesium. Enthalten die Be-Salzlösungen gewisse organische Substanzen, welche alle durch das Vorhandensein von Hydroxylgruppen gekennzeichnet werden, so wird die Fällung wohl wegen Komplexbildung deutlich beeinflußt. Bei Gegenwart von Weinsäure gibt Ammoniak keine Fällung[29]), und einen ähnlichen, wenn auch nicht so großen Einfluß, üben Rohrzucker, Traubenzucker und Glycerin aus. Treten $Be^{\cdot\cdot}$ mit CO_3''-Ionen zusammen, so scheidet sich nicht das normale Carbonat aus, sondern infolge der hydrolytischen Spaltung der Carbonate und der Schwerlöslichkeit des Hydroxyds ein basisches Carbonat, wohl ein Gemisch von Carbonat und Hydroxyd in einem Verhältnis, welches von den äußeren Bedingungen abhängt. Mit anderen Ionen, z. B. den Phosphorsäure- und Bernsteinsäure-Anionen gibt $Be^{\cdot\cdot}$ auch schwerlösliche Niederschläge und ähnlich dem $Mg^{\cdot\cdot}$-Ion reagiert es auch mit $Am^{\cdot}$ und PO_4''' unter Ausscheidung des schwerlöslichen Berylliumammoniumphosphats. Im Gange der qualitativen Analyse wird das Beryllium dem soeben beschriebenen Verhalten gemäß mit dem Aluminium ausgefällt. Zum Nachweis desselben wird empfohlen, den durch Versetzen mit überschüssigem Ammoniumphosphat entstehenden Niederschlag in Salzsäure aufzulösen, Ammoniak bis zur neutralen Reaktion in die Lösung zu geben und aufzukochen. Auf diese Weise scheidet sich das $BeAmPO_4$ in leicht erkennbarer kristallinischer Form aus. Über Methoden zur Trennung von Be und Al ist schon bei der Reindarstellung der Beryllerde die Rede gewesen. Um das Be quantitativ zu bestimmen, wird die Lösung mit Ammoniumcarbonat versetzt und der Niederschlag wiederholt mit Am_2CO_3-Lösung digeriert; dabei geht das Be in Lösung, während Al in Form des Hydroxyds ungelöst zurückbleibt. Um eine möglichst vollständige Trennung[29a]) zu erreichen, muß das Fällen und Digerieren drei oder viermal vorgenommen werden. Die Be-haltige Al-freie Lösung wird darauf gekocht, um das Ammoniumsalz zu vertreiben, der Berylliumniederschlag in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt und das entstehende Hydroxyd dann getrocknet, geglüht und als Berylliumoxyd gewogen. Eine weitere quantitative Trennungsmethode[30]) beruht auf dem verschiedenen Verhalten gegen Äthyl-

amin, in dessen wässriger Lösung $Be(OH)_2$ fast unlöslich, dagegen $Al(OH)_3$ leicht löslich ist. Beim Arbeiten nach dieser Methode wird die Be und Al enthaltende Lösung mit konzentrierter Äthylaminlauge behandelt und das sich ausscheidende $Be(OH)_2$ abfiltriert.

Berylliumwasserstoff? Ob Beryllium sich mit Wasserstoff verbindet, ist nicht mit Sicherheit festgestellt. Beim Erhitzen eines Gemenges von Beryllerde und Magnesiumpulver in einer Wasserstoffatmosphäre bei Rotglut findet eine langsame Wasserstoffabsorption statt und diese ist der Wirkung des Gases auf das in Freiheit gesetzte metallische Beryllium zugeschrieben worden.[31]) Das erhaltene Produkt riecht unangenehm, entwickelt Wasserstoff mit kochendem Wasser und beim Glühen bildet sich eine Wasserstoffflamme.

Be-Alkylverbindungen. Wenngleich die Existenz einer Wasserstoffverbindung zweifelhaft erscheint, sind Alkylderivate in freiem Zustande dargestellt worden. Berylliumäthyl $Be(C_2H_5)_2$ [32]) entsteht bei Einwirkung von Metall in Form von dünnen Blättern auf Quecksilberäthyl bei etwa 130—140° C. Es ist eine farblose, an der Luft rauchende und bei gelinder Erwärmung sich entzündende Flüssigkeit, die bei 186° siedet. Durch Wasser sowie Alkohol wird es lebhaft zersetzt. Berylliumpropyl $Be(C_3H_7)_2$ [32]) wird aus Quecksilberpropyl in genau dergleichen Weise erhalten. Es siedet bei 245° C und ist an der Luft nicht selbstentzündlich.

Die Verdrängung des Hg aus seinen entsprechenden Verbindungen steht im Einklang mit der viel größeren +Elektroaffinität des Be gegenüber dem Hg, da man, wie aus der Hydrolyse ersichtlich[33]), das Alkyl als negativen Teil der Molekel aufzufassen hat.

Berylliumfluorid. Durch Auflösen von Berylliumhydroxyd in wässeriger Fluorwasserstoffsäure, Abdampfen und Trocknen bei 100° C, erhält man eine von Berzelius[34]) als wasserfreies Berylliumfluorid beschriebene Verbindung in Form einer gummiartigen Masse. Dieselbe enthält aber eine bedeutende Menge Wasser und wenn sie auf Rotglut zum Entfernen desselben erhitzt wird, entsteht das in Wasser leicht lösliche Oxyfluorid[35]) $5BeF_2 \cdot 2BeO$. Um das wasserfreie Fluorid BeF_2 darzustellen, muß das Abdampfen und Trocknen im Fluorwasserstoffstrom ausgeführt oder das leicht darstellbare Ammoniumberylliumfluorid $2NH_4F \cdot BeF_2$ im Kohlensäurestrom erhitzt[35]) werden. Es stellt eine glasartige hygroskopische Masse dar und zeichnet sich beim Vergleich mit den Fluoriden der anderen Metalle der zweiten Gruppe durch seine Leichtlöslichkeit in Wasser aus. In wasserfreiem Fluorwasserstoff ist es im Gegenteil fast unlöslich. Beim Erhitzen an der Luft wird es in das schon erwähnte Oxyfluorid verwandelt. Bei Rotglut wird es von Kalium, Natrium, Lithium und Magnesium zu Metall reduziert, denen sonach bei dieser Temperatur das Beryllium an Elektroaffinität unterlegen ist.

Doppelfluoride. Mit den Alkalimetallen bildet Be eine Reihe Doppelfluoride[1])[15])[36]) vom Typus $2M^IF \cdot BeF_2$. Dieselben gewinnt man, wenn Lösungen der einfachen Salze in molaren Verhältnissen zusammengebracht und eingeengt werden. Das Kaliumsalz $2KF \cdot BeF_2$ kristallisiert in sechsseitigen rhombischen Tafeln, ist leicht schmelzbar und löst sich in 50 Teilen Wasser bei 20° C, in 19 Teilen bei 100° C auf. Wird Berylliumflorid im Überschuß den Lösungen obiger Doppelfluoride hinzugefügt, so scheiden sich Salze vom Typus $M^IF \cdot BeF_2$ aus. Das hierzu gehörende Kaliumsalz ist mehrfach zur Darstellung des Metalls durch Einwirkung von Natrium gebraucht worden.

Berylliumchlorid. Das wasserfreie Chlorid $BeCl_2$ entsteht, wenn das

Metall im trockenen Chlor- oder besser Chlorwasserstoffstrome erhitzt wird.[5][21][10]) Gleichfalls wirkt Chlor in der Hitze auf Beryllerde, wenn diese mit fein verteilter Kohle gemischt wird[21]), und aus dem Jodid wird Jod durch Chlor in Freiheit gesetzt.[37]) Es bildet eine leicht schmelzbare und leicht flüchtige schneeweiße Masse, die aus kleinen wasseranziehenden Kristallen besteht; an feuchter Luft raucht es unter HCl-Entwickelung ebenso stark wie Phosphorpentachlorid. Beim Erhitzen an der Luft wird es zersetzt und freies Chlor tritt auf; in einer HCl- oder CO_2-Atmosphäre läßt es sich ohne Zerfall sublimieren.[9][10]) Die letztere Angabe führt zu dem etwas zweifelhaften Schluß, daß der Luftsauerstoff das Chlor aus der Be-Bindung verdränge, da kaum anzunehmen ist, daß ein Subchlorid oder metallisches Be durch Cl-Dissoziation entsteht. Allerdings wird die Massenwirkung des Chlors beim Erhitzen an der Luft durch Fortdiffusion ständig verringert, während die Wirkung des Sauerstoffs konstant bleibt. Die Verhältnisse bedürfen also noch näherer Untersuchung. An der Luft in Glas- oder Porzellangefäßen erhitzt, greift $BeCl_2$ das Gefäßmaterial scheinbar stark an, indem sich auf dem Glas ein festhaftender Überzug von BeO ansetzt; falls Wasserdampf abwesend ist, tritt die Wirkung natürlich nicht ein. In Wasser löst sich das Chlorid unter starker Wärmeentwickelung, also jedenfalls unter Hydratbildung, leicht auf. In mehreren organischen Lösungsmitteln ist es auch leicht löslich, wie z. B. in Pyridin und Äther; mit letzterem verbindet es sich zu einem Komplex $BeCl_2 \cdot 2C_4H_{10}O$. Aus wässsriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur kristallisiert das Hydrat $BeCl_2 \cdot 4H_2O$ [1][5]) in monoklinen zerfließlichen Tafeln aus, welche bei 100° Wasser und Salzsäure verlieren. Aus einem mit $BeCl_2$ gesättigten Gemisch gleicher Volumina HCl-gesättigten Wassers und HCl-gesättigten Äthers kristallisieren beim Abkühlen[38]) Nadeln einer Substanz, die $BeCl_2$, HCl, Äther und Wasser in noch nicht untersuchtem Verhältnis enthält. Beim Glühen wird die Säure vollständig vertrieben und der Rückstand ist das Oxyd. Die wässerige Lösung des Chlorids reagiert sauer wegen der hydrolytischen Spaltung; durch überschüssige Säure wird der Grad dieser Hydrolyse, sowie die Löslichkeit des Salzes vermindert und dementsprechend wirkt Zusatz von freier Säure günstig auf die Kristallisation des Chlorids.

Hydrolyse der $BeCl_2$-Lösungen.[28])

	40°			99,7°			
Verdünnung (Liter pro Gr.-Äqu.) . .	12	20	40	64	128	256	512
Proz. Hydrolyse	2,1	2,2	2,2	5,18	6,30	7,90	11,12.

Die angegebenen Eigenschaften, insbesondere die weitgehende Hydrolyse, die Verbindung mit — und die Löslichkeit in — organischen Stoffen charakterisieren das $BeCl_2$ als ein Chlorid, welches — ähnlich wie $SnCl_4$ — auf der Grenze der metallischen und metalloiden Chloride steht.

Seiner Dampfdichte nach (s. o. Wertigkeit) ist es schwach polymerisiert, sofern die Abweichungen vom theoretischen Wert nicht Versuchsfehlern zur Last fallen. Die Bildungswärme des wasserfreien $BeCl_2$ beträgt 155000 cal., die Lösungswärme 44500 cal. Im wasserfreien Alkohol löst es sich unter Entwicklung von 37400 cal. auf.[39])

Basische Chloride erhält man beim Eindampfen von Chloridlösungen zur Trockne.

Berylliumbromid, $BeBr_2$, läßt sich durch Erhitzen des Metalls zu schwacher Rotglut im Bromdampf erhalten[21]); zur Reinigung wird es im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom sublimiert.[9]) Es verdampft ohne zu schmelzen bei

etwa 450° und geht leichter in Dampfform über als das Chlorid. In feuchter Luft greifen die $BeBr_2$-Dämpfe Glas und Porzellan heftig an; wie beim Chlorid tritt diese Wirkung bei Abwesenheit von Feuchtigkeit nicht ein und ist wohl ebenso zu deuten. Dampfdichtebestimmungen des Bromids im Platinapparat und CO_2-Atmosphäre ausgeführt, ergaben, wie $BeCl_2$, schwache Abweichungen im Sinne einer Polymerisation:

Temperatur . . . . . 608° 630°

Dampfdichte (Luft = 1) 6,49 6,28. Berechnet für $BeBr_2$ 5,84.

In Wasser ist das Bromid sehr leicht löslich.

Berylliumjodid, BeJ_2, entsteht beim Erhitzen des Metalls im Joddampf. Man gewinnt es sehr leicht, falls fein gepulvertes Berylliumcarbid Be_2C im Jodwasserstoffstrom bei mäßiger Rotglut erhitzt wird.[37]) Es bildet kleine, ungeheuer hygroskopische Kristalle, schmilzt bei 510° und siedet bei etwa 590° C. Im Wasserstoff- oder Stickstoffstrom läßt es sich unzersetzt destillieren. Durch Einwirkung von Brom, Chlor und Fluor wird das Jod in Freiheit gesetzt und bei erhöhter Temperatur wirkt Cyan auch darauf ein unter Bildung von Berylliumcyanid. In Sauerstoff oder Schwefeldampf erhitzt, wird es in das Oxyd bez. Sulfid verwandelt und wird leicht von den Alkalimetallen reduziert. Bei Einwirkung von Ammoniak wird dieses leicht absorbiert und es bildet sich die Verbindung $BeJ_2 \cdot 3NH_3$.[37]) Mit vielen organischen Verbindungen reagiert es auch auf energische Weise.

Berylliumcyanid, $Be(CN)_2$ [37]), bildet sich beim Erhitzen von Jodberyllium im Cyanstrom. In wässeriger Lösung ist es als Salz einer sehr schwachen Base und sehr schwachen Säure beinahe vollständig hydrolytisch gespalten und dementsprechend löst sich $Be(OH)_2$ in wässriger Blausäure nicht auf. Die durch Versetzen von Berylliumsulfat mit Bariumcyanid entstehende Lösung enthält höchstens nur Spuren von Cyanberyllium.[29]) Aus den entsprechenden Bariumsalzen sind durch Wechselzersetzung mit $BeSO_4$ Ferrocyanid und Ferricyanid des Berylliums als grüne Massen erhalten worden.

Berylliumhydroxyd, $Be(OH)_2$, entsteht als weißer Niederschlag, wenn $Be^{\cdot\cdot}$ und OH'-Ionen zusammentreffen. In Ätzalkalilösung löst sich das Hydroxyd leicht auf, ein Verhalten, welches von der sauren Natur des Hydroxyds und Bildung der Alkaliberyllate bedingt wird. Bei längerem Stehen in der Kälte scheiden die alkalischen Lösungen das Hydroxyd ab, beim Kochen findet diese Abscheidung sehr schnell statt. Dieses Verhalten kann durch folgende Betrachtungen erklärt werden. Die Lösungen der Alkaliberyllate sind weitgehend hydrolytisch gespalten und es befindet sich demgemäß eine bedeutende Menge $Be(OH)_2$ in gelöstem Zustande. Die lösliche Form des Hydroxyds wandelt sich aber langsam in eine viel weniger lösliche Modifikation um, so daß Abscheidung des Hydroxyds erfolgt. Die besprochene Umwandlung geht nur langsam vor sich in der Kälte, bei erhöhter Temperatur viel schneller. Seine Löslichkeit ist in hohem Grade von seiner Darstellungsart und Behandlung abhängig[40]): in kalt- und frischgefällter Form ist es voluminös, gallertartig, und zeigt eine erhebliche Löslichkeit sowohl in Säuren, wie Alkalien und Alkali- oder Ammoniumcarbonat, in letzteren unter Bildung von Beryllaten neben Berylliumcarbonat. Durch Erhitzen unter Lösungen oder beim Trocknen altert es, besonders schnell in heißer, verdünnter alkalischer Lösung, wobei seine Löslichkeit in verdünnter Lauge auf den 25- bis 30-sten Teil der jungen Form sinkt. Durch starke

10-normale Lauge. kann aber, namentlich in der Hitze, selbst die älteste in Säuren sehr schwer lösliche Modifikation wieder in Lösung gebracht werden. Die Unkenntnis dieser Verhältnisse bedingte viele Widersprüche in der älteren Literatur. Folgende Zahlen charakterisieren die Löslichkeit einer möglichst frischen Form[40]:

NaOH	1,99	0,65	0,39 Mol/Liter
$Be(OH)_2$	0,66	0,144	0,06 "
Be:Na	1:2,9	1:4,5	1:6,5.

Die frische Form des $Be(OH)_2$ bindet reichlich CO_2 aus der Luft, die stark gealterte Form nicht merklich. $Be(OH)_2$ kann bei 100° C getrocknet werden, bei stärkerem Erhitzen geht es in das Oxyd über. Hydroxyde mit größerem Wassergehalt sind beschrieben worden; so entsteht beim Versetzen einer Be-Salzlösung mit Ammoniak und Trocknen des Niederschlags an der Luft ein Hydroxyd der Formel[41] $3\,Be(OH)_2 \cdot 7\,H_2O$, für dessen chemische Individualität jedoch ein Beweis fehlt. Die Reinigung des $Be(OH)_2$ von beigemengten Verbindungen, namentlich Eisen, erfolgt am besten auf dem Umwege über das chloroformlösliche Acetat (s. u.)

Thermochemisches.

$Be(OH)_2 + H_2SO_4\ aq = BeSO_4\ aq + 16100$ cal.[41a])

$Be(OH)_2 + 2\,HCl\ aq = BeCl_2\ aq + 13650$ "

$Be(OH)_2 + 2\,HF\ aq = BeF_2\ aq + 1970$ " [41b])

Berylliumoxyd. Beryllerde, Süßerde BeO bildet sich aus dem Hydroxyd beim Erhitzen auf 440° C als ein leichtes voluminöses Pulver von der Dichte (20°/4°) 2,964. Es entsteht ferner durch Glühen verschiedener Berylliumsalze, z. B. des Carbonats und Sulfats. Im Knallgasgebläse ist es unschmelzbar; bei der Temperatur des elektrischen Ofens schmilzt es leicht und geht in Dampfform über.[42]) Durch anhaltendes Glühen mit Borsäure oder starkes Erhitzen von $BeSO_4$ mit K_2SO_4 ist es in kristallinischer Form erhalten worden. Beim starken Glühen für sich scheint es auch kristallinisch zu werden und dementsprechend weichen die Eigenschaften des geglühten Oxyds deutlich von denen des bei niedriger Temperatur dargestellten Oxyds ab. Letzteres ist in verdünnten Säuren leicht löslich, das stark geglühte nicht, sowie auch nicht in kohlensaurem Ammoniak. Im geglühten Zustande wird es beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure nur langsam angegriffen, löst sich aber beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure. Im elektrischen Ofen mit Kohlenstoff erhitzt, wird das Oxyd unter Bildung von Carbid reduziert[43]); unter denselben Umständen wirken Bor und Silicium[44]) auch darauf ein und es entsteht ein Borid resp. Silicid des Metalls. Bei weniger hoher Temperatur findet Reduktion sehr schwer statt; dieselbe wird weder durch Kalium, Natrium noch Kohlenstoff[44]) bewirkt.

Kaliumberyllat, $Be(OK)_2$[45]), das als Kaliumsalz der Beryllsäure $Be(OH)_2$ aufzufassen ist, entsteht, wenn frisch gefälltes Hydroxyd mit carbonatfreiem in absoluten Alkohol aufgelöstem Ätzkali in einer CO_2-freien Atmosphäre digeriert, und die abfiltrierte Lösung im Vakuum eingeengt wird. Es scheidet sich als schneeweiße seideglänzende Masse aus, ist sehr hygroskopisch und wird durch Wasser zersetzt; wegen der hydrolytischen Spaltung läßt es sich aus wässeriger Lösung nicht erhalten. Auf ähnliche Weise ist das Natriumberyllat dargestellt worden. Leitfähigkeitsmessungen nach scheint jedoch ungespaltenes Beryllat in reichlicher Menge in der Lösung vorhanden zu sein.[45])

Binäre Metalloidverbindungen. Von den Verbindungen des Berylliums mit den anderen elektro-negativen Elementen ist im allgemeinen nicht sehr viel bekannt. Mit Schwefel verbindet sich das Metall nicht unmittelbar, wohl aber wirkt S auf BeJ_2 in der Hitze und es bildet sich das Sulfid. Mit Selen oder Tellur zusammengeschmolzen, tritt es auch in Verbindung; die Selenverbindung ist eine spröde kristallinische Masse, die vom Wasser langsam aufgelöst wird, während die Tellurverbindung ein graues Pulver bildet, welches mit Wasser Tellurwasserstoff entwickelt. Ein Stickstoffberyllium ist noch nicht erhalten worden, wohl aber die Verbindungen mit C, Si und B, von welchen aber nur das Carbid einigermaßen untersucht worden ist.

Berylliumcarbid Be_2C[43]) wird durch Erhitzen eines Gemenges von Beryllium und Zuckerkohle im elektrischen Ofen dargestellt. Es bildet eine rötliche, aus mikroskopischen hexagonalen Kristallen bestehende Masse, die sich durch große Härte auszeichnet. Im chemischen Verhalten erinnert es an das Aluminiumcarbid, indem es durch Wasser und Säuren bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Methan langsam zersetzt wird

$$Be_2C + 4H_2O = 2Be(OH)_2 + CH_4.$$

Viel schneller geht diese Zersetzung vor sich, wenn das Carbid mit konzentrierter Alkalilösung gekocht wird. Auch in anderer Beziehung ist das Carbid sehr reaktionsfähig; beim Erhitzen wird es durch Cl, Br, O, HCl und HF in die entsprechenden Berylliumverbindungen übergeführt.

Über die **Salze der Sauerstoffhalogensäuren** liegen noch wenige Angaben vor. Eine Lösung von Berylliumchlorat (Bromat, Jodat), welche durch Eintragen von $Be(OH)_2$ in die entsprechende wässrige Säure erhalten wird, zersetzt sich beim Abdampfen.[41]) Berylliumperchlorat $Be(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$[36]) stellt man dar durch Zusammenmischen von $BeSO_4$- und $Ba(ClO_4)_2$-Lösungen und Einengen der abfiltrierten Lösung. Es bildet zerfließliche Nadeln, ist nicht beständig und schon bei 200° entweichen Überchlorsäuredämpfe. Berylliumperjodat $Be_3(JO_5)_2 \cdot 11H_2O$[41]) kristallisiert aus einer mit Berylliumcarbonat digerierten Überjodsäurelösung in rektangulären Tafeln.

Berylliumsulfit, $BeSO_3$.[46]) Zur Darstellung dieses Salzes der schwachen Schwefligsäure ist es nötig, die hydrolytische Spaltwirkung des Wassers zu verhindern. Es entsteht in Form von kleinen hexagonalen Tafeln, falls eine Lösung von SO_2 in absolutem Alkohol mit frisch gefälltem getrockneten $Be(OH)_2$ zur Sättigung digeriert und darauf die Lösung im Vakuum eingetrocknet wird. Mit Wasser wandelt es sich sofort in ein basisches Salz der Formel $BeO \cdot BeSO_3$ um. Dieses basische Salz entsteht ebenfalls, wenn man wässrige anstatt alkoholischer Schwefligsäure mit $Be(OH)_2$ behandelt und die Lösung einengt. Es bildet ein farbloses äußerst zähes Gummi. Durch Wechselzersetzung von $BeCl_2$ und Na_2SO_3 in wässriger Lösung entsteht ein sehr basischer Niederschlag der Zusammensetzung $2BeSO_3 \cdot 9Be(OH)_2 . 6H_2O$; bei der Schwäche der Komponenten ist dies leicht erklärlich. Aus Alkalibisulfitlösungen, welche mit $Be(OH)_2$ in der Wärme versetzt worden sind, scheiden sich Alkaliberylliumsulfite[47]) ab, wie z. B. $K_2SO_3 \cdot 2BeSO_3 \cdot 9H_2O$ und $(NH_4)_2SO_3 \cdot 2BeSO_3 \cdot 4H_2O$. Dieselben sind wirkliche Doppelsalze und sind den von Mg gebildeten Doppelsulfiten ganz analog.

Berylliumsulfat, $BeSO_4$. Eine wässrige Lösung erhält man leicht durch Auflösung des Oxyds oder Hydroxyds in verdünnter Schwefelsäure. Beim Eindampfen der wegen der Hydrolyse mit Vorteil etwas angesäuerten Lösung bei Zimmertemperatur scheiden sich große oktaedrische Kristalle der

Formel $BeSO_4 \cdot 4H_2O$[1])[5]) aus. Diese sind an der Luft beständig, haben bei 20° eine Wasserdampftension von 20 mm Olivenöl[48]); bei 100—110° verlieren sie $2H_2O$ unter Bildung des Dihydrats. Das wasserfreie Sulfat läßt sich durch Entfernung des Wassers aus dem Dihydrat, oder durch Behandlung von Berylliumoxyd mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten. Die vollständige Vertreibung des Wassers ohne Schwefelsäureverlust ist aber schwierig auszuführen. Das wasserfreie Sulfat wird von kaltem Wasser nur langsam angegriffen. Bei Rotglut geht die Schwefelsäure größtenteils und bei Weißglut vollständig weg. Diese Umwandlung ist zum Zwecke der Atomgewichtsbestimmung gebraucht worden. Bei Zimmertemperatur löst sich das $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ in etwa dem gleichen Gewicht Wasser; in verdünnter Schwefelsäure, also in einer gleichionigen Lösung, ist es weniger löslich, und in absolutem Alkohol im Gegensatz zu den Haloiden fast unlöslich. Die wässrige Lösung nimmt bedeutende Mengen des Oxyds beim Digerieren auf. Die Angabe[17]), daß ein dem Bittersalz analoges Heptahydrat aus ziemlich stark saurer Lösung sich ausscheidet, scheint nach neueren Untersuchungen[48]) irrtümlich zu sein.

Hydrolyse der $BeSO_4$-Lösungen[28])	Liter pro g-Äqu.	4	12	20
bei 40°	% Hydrolyse	0,52	0,58	0,68

Bei derselben Verdünnung ist die Hydrolyse des Sulfats deutlich geringer als die des Chlorids.

Leitfähigkeit	v = 32	64	128	256	512	1024
25° Äqu.-Leitf. =	66,4	77,0	88,7	99,4	112,6	124,4

Lösungswärme $BeSO_4 \cdot 4H_2O = +850$ cal.[39])

Basische Sulfate entstehen, wenn Lösungen des normalen Sulfats mit Be-Hydroxyd oder -Carbonat gesättigt und darauf eingedampft werden. Die in der Literatur[41]) als basische Sulfate beschriebenen Verbindungen sind wohl keine besonderen chemischen Individuen. Die phasentheoretische Untersuchung[48]) derselben hat ergeben, daß man es hierbei nicht mit individuellen Verbindungen, sondern wahrscheinlich mit festen Lösungen des Sulfats in dem Hydroxyd zu tun hat. Dieselben sind viel basischer, wenn Gleichgewicht mit der Mutterlauge eingetreten ist, als wenn sie frisch ausgefällt werden.

Doppelsulfate liefert das Be mit den Alkalimetallen. Aus einer Lösung, welche Kalium und Berylliumsulfat in etwa gleichen Mengen enthält, kristallisiert $K_2SO_4 \cdot BeSO_4 \cdot 2H_2O$[5]) aus, und unter genau ähnlichen Umständen entsteht ein analog zusammengesetztes Ammoniumdoppelsalz. Aus einer überschüssigen H_2SO_4 enthaltende KBe-Lösung ist das saure Salz $K_2SO_4 \cdot BeSO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ erhalten worden.

Berylliumthiosulfat[49]) ist durch seinen Wassergehalt auffällig; es soll die Formel $BeS_2O_3 \cdot 11H_2O$ besitzen.

Berylliumnitrat läßt sich durch Behandlung einer $BeSO_4$-Lösung mit der entsprechenden Menge $Ba(NO_3)_2$ und langsames Einengen der Lösung in Kristallen der Zusammensetzung $Be(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$[41]) erhalten. Es ist zerfließlich und beim Erwärmen auf etwa 60° schmilzt es im Kristallwasser vollständig auf. Schon bei 100° verliert es Salpetersäure und bei anhaltendem Erwärmen soll das basische Salz $Be(NO_3)_2 \cdot Be(OH)_2 \cdot 2H_2O$[50]) in Form eines durchsichtigen in Wasser löslichen Gummis erhalten werden. Bei etwa 200° geht alle Salpetersäure weg und es bleibt das Oxyd zurück.

Hydrolyse von $Be(NO_3)_2$-Lösung[28])	Liter pro g-Äqu.	10	20	40
bei 40° C	% Hydrolyse	1,8	1,8	1,9.

Berylliumorthophosphat. $Be_3(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$[41]) entsteht als ein weißes voluminöses Pulver, wenn Be·· mit PO_4'''-Ionen zusammentreten, wie wenn eine Be-Salzlösung mit Natriumorthophosphat versetzt wird. Löst man das Phosphat in verdünnter Essigsäure und fügt der erwärmten Lösung einen geringen Überschuß an Natriumphosphat hinzu, so scheidet sich das wasserärmere Salz $Be_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$[50]) in mikroskopischen Kristallen ab. Das saure Salz $BeHPO_4 \cdot 3H_2O$[51]) entsteht, falls eine Be-Salzlösung mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natron versetzt wird — also bei Zusammentreffen von Be·· und HPO_4''-Ionen.

Berylliumammoniumphosphat. Wird Berylliumphosphat in Salzsäure aufgelöst, Ammoniak bis zur neutralen Reaktion der Lösung zugegeben und die Lösung darauf zum Kochen erhitzt, so scheidet sich in kristallinischer Form $BeAmPO_4$ aus.[52]) Die Bedingungen für seine Entstehung sind also wesentlich das Zusammentreten von Be··, Am· und PO_4'''-Ionen. In kaltem Wasser ist es schwer löslich und in heißem löst sich auch nur wenig auf. Beim Glühen verwandelt es sich in Berylliumpyrophosphat, das ferner durch Versetzen einer Be-Salzlösung mit Natriumpyrophosphat an Kristallwasser gebunden als $Be_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$ erhalten wird.

Berylliumcarbonat. In Anbetracht der Schwäche der Kohlensäure und der Base ist es leicht verständlich, daß unter den Bedingungen, welche gewöhnlich zur Bildung eines normalen Carbonats führen, der Einfluß der Hydrolyse sich bemerkbar macht, so daß anstatt des normalen Salzes basische Salze entstehen, deren Zusammmensetzung von den Versuchsbedingungen wie Konzentration, Temperatur usw. abhängt. Wie allgemein der Fall, wird die Hydrolyse des etwa gebildeten normalen Salzes beträchtlich vermindert, wenn eins der Spaltprodukte in überschüssiger Konzentration in der Lösung vorhanden ist. Demgemäß läßt sich aus einer an CO_2-gesättigten Lösung das normale Salz gewinnen. Zu diesem Zwecke wird durch Wasser, in dem sich $Be(OH)_2$ in Suspension befindet, ein CO_2-Strom geleitet. Nach einiger Zeit wird von der ungelösten Substanz abfiltriert und die klare Lösung in CO_2-Atmosphäre eingeengt. Kristalle der Zusammensetzung $BeCO_3 \cdot 4H_2O$[17]) scheiden sich aus. Bei 100° verliert das Salz alles Wasser und bei nicht viel höherer Temperatur entweicht Kohlensäure.

Mehrere basische Carbonate sind beschrieben worden. Beim Versetzen einer Be-Salzlösung mit überschüssigem Na_2CO_3 entsteht eine Verbindung (oder Verbindungengemisch) $BeCO_3 \cdot 2BeO \cdot H_2O$. Aus der Lösung, die man durch Digerieren von $Be(OH)_2$ mit Am_2CO_3-Lösung erhält, setzen sich Niederschläge ab, welche an Beryllium und Kohlensäure je nach den Bedingungen einen sehr verschiedenen Prozentgehalt aufweisen. Dieselben stellen wohl Gemische von Hydroxyd und Carbonat oder basischen Carbonaten dar, und in Anbetracht der Verhältnisse dürfen alle beschriebenen Verbindungen nicht ohne weiteres als chemische Individuen angesehen werden. Das normale Carbonat sowie die basischen Salze sind in Am_2CO_3-Lösung löslich, weniger leicht in kohlensaurem Kalium oder Natrium. Doppelcarbonate, welche ein Alkalimetall enthalten, lassen sich darstellen. Digeriert man $Be(OH)_2$ mit Pottaschelösung und fügt Alkohol hinzu, so scheidet sich ein Kaliumberylliumcarbonat[5]) in kleinen Kristallen aus. Es ist in kaltem Wasser löslich, beim Kochen fällt eine basische Verbindung aus.

Berylliumsilicat. Das Be-Salz der Orthokieselsäure Be_2SiO_4 findet sich frei in der Natur in reinem Zustande vor. Es bildet durchsichtige rhom-

boedrische Kristalle vom spez. Gew. 3,0, ist sehr schwer schmelzbar und wird von Säuren nicht angegriffen. Die wichtigsten Be-Mineralien Beryll, Euklas usw. sind auch als Beryllium-Aluminium-Silicate aufzufassen, und mehrere Be-Alkali-Silicate sind synthetisch dargestellt worden.

Berylliumborat. Beim Versetzen einer Be-Salzlösung mit kalt gesättigter Boraxlösung entsteht ein basisches Borat der Zusammensetzung $5BeO \cdot B_2O_3$.[15]) Es ist ein amorphes, sehr voluminöses Pulver, dessen spez. Gew. nur 1,142 beträgt und ist in Wasser nicht, in Säuren aber leicht löslich. Bei heftigem Glühen verliert es alle Borsäure und Beryllerde bleibt zurück. Ob es sich um ein chemisches Individuum handelt, ist zweifelhaft.

Berylliumacetat. Das Hydroxyd löst sich in heißem Eisessig zu einer in der Kälte in Oktaedern auskristallisierenden basischen Verbindung[53]) $BeO \cdot 3Be(C_2H_3O_2)_2$ vom Schmelzpunkt 283—284° und Siedepunkt 330—331°. Ihre Dampfdichte entspricht der Formel und ist für die Wahl des Atomgewichts (s. u.) von Bedeutung.

Das Salz ist in absolutem Alkohol, Eisessig, Aceton, Benzaldehyd, PCl_3, geschmolzener Monochloressigsäure, Malon- und Acetessig-Ester und wahrscheinlich vielen andern organischen Lösungsmitteln löslich; insbesondere ist es in Chloroform[54]) leicht löslich, aus dem es im Unterschied zu analogen Ferriverbindungen durch Wasser nicht ausschüttelbar ist. All diese Eigenschaften charakterisieren diese interessante Verbindung als sehr wenig ionisiert. Dementsprechend fällt auch durch alkoholisches KOH in absolut-alkoholischer Lösung kein $Be(OH)_2$, jedoch bewirkt eine Spur von Wasserzusatz quantitative Fällung. Da die Verbindung von wässrigen Flüssigkeiten kaum benetzt wird, so kann man ihre Hydrolyse durch Vermittlung eines wassermischbaren Lösungsmittels (Alkohol, Aceton) herbeiführen.

Ameisensäure und einige höhere Glieder der Fettsäurereihe bilden dem Acetat ganz analoge basische Berylliumverbindungen.[54a])

Oxalsaure Salze.[55]) Wird Oxalsäure mit $Be(OH)_2$ in der Siedehitze abgesättigt, so lösen sich 2,5—3 Mole auf ein Mol der Säure und beim Einengen der Lösung nach Zusatz der gleichen Menge Oxalsäure kristallisiert das normale Berylliumoxalat $BeC_2O_4 \cdot 3H_2O$ in Nadeln oder Tafeln aus. Bei Absättigung der sauren Alkalioxalate auf dieselbe Weise erhält man basische Verbindungen der Formel $M_2C_2O_4 \cdot BeC_2O_4 \cdot Be(OH)_2 \cdot xH_2O$ wo M ein Alkalimetall darstellt. Das Kaliumsalz bildet glänzende Kristalle, welche luftbeständig sind, dagegen ist das Ammoniumsalz sehr hygroskopisch, also löslicher. In ihren Lösungen treten die gewöhnlichen Reaktionen der Oxalsäure und des Berylliums unverändert ein Fügt man der mit $Be(OH)_2$ abgesättigten Lösung eine äquivalente Menge des Bioxalats hinzu, so scheiden sich beim Kristallisieren neutrale Salze vom Typus $M_2C_2O_4 \cdot BeC_2O_4 \cdot xH_2O$ aus, welche nach ihrem Verhalten als echte Doppelsalze, d. h. kaum komplexe Verbindungen aufzufassen sind. Im Einklang damit ist die Leitfähigkeit der neutralen Doppelsalze bei einer Reihe von Verdünnungen gleich der Summe der Leitfähigkeitswerte der Komponenten. Das neutrale Ammoniumsalz $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot BeC_2O_4$ eignet sich infolge seiner Fähigkeit, wohlausgebildete Kristalle zu bilden, zur Reindarstellung von Be-Verbindungen und wurde von Debray zur Atomgewichtsbestimmung (s. u.) benutzt.

Molarleitfähigkeit Λ von Oxalatlösungen. 25°.[55])

	Liter pro Mol = 32	64	128	256	512	1024
$BeC_2O_4 \cdot 3H_2O$	Λ = —	21,48	24,39	30,14	38,64	39,74
$K_2C_2O_4 \cdot BeC_2O_4 \cdot H_2O$	235,6	242,4	257,2	266,6	269,6	289,2
$K_2C_2O_4 \cdot BeC_2O_4 \cdot Be(OH)_2 \cdot 1^1/_2 H_2O$	196,4	210,8	225,8	241,4	254,0	264,2

Weinsaure Salze.[55]) Das normale Salz $BeC_4H_4O_6 \cdot 3H_2O$ wird durch Auflösen von $Be(OH)_2$ in der berechneten Menge siedender Weinsäurelösung in mikroskopischen Kristallen erhalten. Größeres Interesse beanspruchen die komplexen Verbindungen, welche durch Absättigung der sauren Tartrate mit $Be(OH)_2$ in der Siedehitze erhalten werden; dieselben klären die Natur des Berylliums besonders auf. Beim Einengen der Lösungen kristallisieren wohlausgebildete berylliumhaltige Salze aus, deren Zusammensetzung der Formel $M_2O \cdot 4BeO \cdot 2C_4H_4O_5 \cdot xH_2O$ entspricht. Diese sogenannte Alkalidiberylliumtartrate[56]) zeigen mehrere anomale Reaktionen, welche für ihre komplexe Natur sprechen; so wird durch KCl kein Weinstein ausgefällt und durch $CaCl_2$-Lösung kein weinsaurer Kalk. In diesen komplexen Körpern hat man aller Wahrscheinlichkeit nach Verbindungen, in denen nicht nur die Carboxylwasserstoffe, sondern auch die Hydroxylwasserstoffe der Weinsäure durch Metallatome ersetzt sind. Das Verhalten der Alkalidiberylliumtartrate läßt sich durch die Formel (1) oder falls man, wie im Falle der ähnlichen Kupferverbindung[57]), die doppelte Molekularformel annimmt, durch (2) zum Ausdruck bringen:

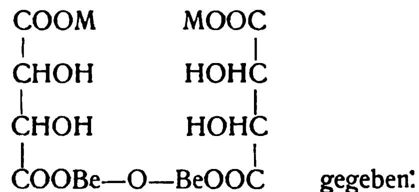
```
         COOM                      COOM              MOOC
         |                         |                    |
         CHO\                      CHO\              /OHC
(1)      |    >Be           (2)    |    >Be      Be<    |
         CHO/                      CHO/              \OHC
         |                         |                    |
         COOBeOH                   COOBe—O—Be—OOC
```

Das optische Drehungsvermögen[56]) dieser Salze ist sehr groß im Vergleich zu den gewöhnlichen weinsauren Salzen; für das K, Na und Am-Salz beträgt die Molekularrotation $[M]_D$ 225,3°, 225,1°, resp. 241,7°. Schon in verhältnismäßig konzentrierten Lösungen wird die elektrolytische Dissoziation ziemlich groß, da die Werte für $[M]_D$ sich nur wenig ändern. Das komplexe Anion scheint ferner sehr beständig und nur wenig hydrolytisch gespalten zu sein, unterscheidet sich darin von den Boryl- und Arsenyltartrat-Ionen und tritt dem Antimonyltartrat-Ion an die Seite. Die Änderung der Leitfähigkeit der Diberylliumtartrate mit der Verdünnung spricht für die doppelte Formel (2), da $\mu_{1024} - \mu_{32}$ nahe gleich 20 gefunden wird.

Leitfähigkeit. 25°.[56]) Liter pro g-Äqu.	32	64	128	256	512	1024
$^1/_2$ Kaliumdiberylliumtartrat. Äqu. Leitf.	46,6	50,0	53,7	56,2	61,1	68,4
$^1/_2$ Natrium- „ „	41,3	43,5	46,6	49,1	57,1	63,4

Alkalimonoberylliumtartrate der Formel $M_2O \cdot 2BeO \cdot 2C_4H_4O_5xH_2O$ entstehen aus Alkalibitartrat-Lösungen, welche weniger $Be(OH)_2$ aufgelöst haben. Diese komplexen Verbindungen zeigen auch anomale Reaktionen und besitzen abnorm hohes Drehungsvermögen; für das K und Am-Salz ist für $[M]_D$ 124,7° resp. 125,8° gefunden worden und dieser Wert ist unabhängig von der Konzentration. Die Monoberylliumtartrate sind somit ebenfalls Verbindungen eines komplexen Anions, das in seiner Zusammensetzung der in

der Fehlingschen Lösung vorhandenen Cu-Verbindung entspricht. Demgemäß ist die Konstitution derselben wahrscheinlich durch die Formel



gegeben.

Ähnliche Verbindungen[56]) liefert das Beryllium mit der Äpfelsäure; die beiden Reihen von Mono- und Diberylliumalkalimalaten sind ebenfalls nach ihrem Verhalten komplexe Verbindungen; ihre Lösungen enthalten ein komplexes Be-haltiges zweiwertiges Anion wie im Falle der schon besprochenen Weinsäuresalze.

Berylliumacetylacetonat[11])[38]) ist eine salzartige Verbindung des Acetylacetons, welches als einwertige Säure fungiert, und mit $Be(OH)_2$ oder Carbonat, jenes entsprechend der Formel $Be(C_5H_7O_2)_2$ liefert. Die Verbindung ist farblos, in allen Lösungsmitteln löslich, z. B. in Benzol, Toluol, Naphta, Benzin etc., Chloroform, Terpentin, Alkoholen, Aceton, Äther, Schwefelkohlenstoff, Estern, am wenigsten in kaltem Wasser, sie ist daher auch nicht hygroskopisch. Man kann darnach vermuten, daß sie wenig ionisiert ist, immerhin ist sie es genügend, um durch siedendes Wasser unter Abscheidung von $Be(OH)_2$ hydrolytisch gespalten zu werden. A fortiori wirken natürlich Säuren zersetzend unter Bildung von freiem Acetylaceton. Sie schmilzt bei 108^0 und siedet bei 270^0 ohne Zersetzung. Ihr Dampfdruck ist schon unterhalb 100^0 genügend, um deutliche Sublimation zu bewirken. Die sublimierten Kristalle ähneln Schneeflocken, aus Lösungen scheiden sich rhombische Platten ab. Die Dichte des Acetylacetonats ist ($20^0/4^0$) 1,168.

---

1) Vergleiche Awdejew, Pogg. Ann. **56**, 118, 1842.
2) Eine Zusammenstellung der Be-Mineralien findet man Chem. News **8**, 183, 1863.
3) Ann. de Chimie [1] **26**, 155, 1798.
4) Lieb. Ann. **109**, 144, 1859.
5) Ann. de Chim. [3] **44**, 5, 1855.
6) Berl. Ber. **11**, 381, 1878.
7) Berl. Ber. **11**, 872, 1878.
8) Nilson und Pettersson, Berl. Ber. **13**, 1451, 1880.
9) Proc. Roy. Soc. **39**, 1, 1885; siehe auch Phil. Trans. Roy. Soc. Part. **2**, 601, 1883.
10) Nilson und Pettersson, Berl. Ber. **17**, 987, 1884.
11) Combes, Comptes Rendus **119**, 1222, 1894.
12) Rosenheim und Woge, Zeit. anorgan. Chemie **15**, 310, 1897.
13) Wyrouboff, Bull. Soc. franç. min. **19**, 219, 1896.
14) Traube, Zeit. anorgan. Chemie **8**, 35, 1894.
15) Krüß und Moraht, Lieb. Ann. **260**, 161, 1890.
16) Lebeau Comptes Rendus **121**, 641, 1895; **126**, 1202, 1898.
17) Weeren, Pogg. Ann. **92**, 101, 1854. — Klatzo, Journ. f. prakt. Chem. **106**, 228, 1868. — Joy, Sill. Amer. Journ. [2] **36**, 84, 1863.
18) Krüß und Moraht, Lieb. Ann. **262**, 38, 1891; siehe auch Haber und van Oordt, Zeit. anorgan. Chem. **38**, 377, 1904.
19) Berthier, Ann. de Chimie **50**, 371; Gmelin, Pogg. Ann. **50**, 175 u. 183, 1840; Schaffgotsch, Pogg. Ann. **92**, 98, 1854.
20) Haber, Ztschr. anorgan. Chemie **40**, 465, 1903.
21) Pogg. Ann. **13**, 577, 1828; vergl. auch Bussy, Schweig. Journ. **54**, 241; Reynolds, Phil. Mag. [5] **3**, 38, 1877.

22) Winkler, Berl. Ber. **23**, 120, 1890.
23) Lebeau, Comptes Rendus **126**, 744, 1898.
24) Borchers, Zeit. f. Elektrochemie **2**, 40, 1895.
25) Liebmann, Patent-Bl. **20**, 193.
26) Abegg, Ztschr. anorg. Chem. **39**, 367, 1904.
27) Freundlich, Zeit. f. physikal. Chem. **44**, 129, 1903.
28) Ley, Zeit. f. physikal. Chem. **30**, 199, 1899. — Bruner, Zeit. f. physikal. Chem. **32**, 132, 1900.
29) Toczynsky, Zeit. f. Chemie **7**, 276, 1871; vergl. dagegen Rosenheim und Itzig, Berl. Ber. **32**, 3424, 1899.
29a) Vergl. Joy, Chem. News **8**, 198, 1863.
30) Renz, Berl. Ber. **36**, 2751, 1903.
31) Winkler, Berl. Ber. **24**, 1972, 1891.
32) Cahours Jahresbericht **520**, 1873.
33) Abegg, Ztschr. anorg. Chem. **39**, 339, 1904.
34) Pogg. Ann. **1**, 22, 1824.
35) Lebeau, Comptes Rendus **126**, 1418, 1898.
36) Marignac, Ann. de Chimie [4] **30**, 45, 1873.
37) Lebeau, Comptes Rend. **126**, 1272, 1898.
38) Parsons Zeit. anorgan. Chem. **40**, 410, 1903.
39) Pollok, Journ. Chem. Soc. **85**, 603, 1904.
40) Haber und van Oordt, Ztschr. anorg. Chem. **38**, 377 und **40**, 465 1904.
41) Atterberg, Sv. Vetensk. Akad. Handl. **12**, Nr. 5, 1873.
41a) Thomsen, Pogg. Ann. **143**, 488, 1871.
41b) Petersen, Zeit. f. phys. Chem. **5**, 259, 1890.
42) Lebeau, Comptes Rendus **123**, 818, 1896.
43) Lebeau, Comptes Rendus **121**, 496, 1895.
44) Lebeau, Comptes Rendus **123**, 818, 1896.
45) Hantzsch, Zeit. anorg. Chem. **30**, 303, 1902.
46) Krüß und Moraht, Berl. Ber. **23**, 734, 1890.
47) Seubert und Elten, Zeit. anorg. Chem. **4**, 44, 1893.
48) Parsons, Z. anorg. Ch. **40**, 409, 1904; **42**, 250, 1904.
49) Faktor, Pharm. Post **34**, 485. — Chem. Centralbl. 01, II, 878.
50) Sestini, Gazetta Ital. Chim. **20**, 313, 1890.
51) Scheffer, Lieb. Ann. **109**, 144, 1859.
52) Rößler, Zeit. f. analyt. Chemie **17**, 148, 1878.
53) Urbain und Lacombe, Compt. rend. **133**, 874, 1901.
54) Haber und van Oordt, Ztschr. anorg. Ch. **40**, 465, 1904.
54a) Lacombe, Compt. rend. **134**, 772, 1902.
55) Rosenheim und Woge, Zeit. anorg. Chemie **15**, 283, 1897.
56) Rosenheim und Itzig, Berl. Ber. **32**, 3424, 1899.
57) Vergl. Kahlenberg, Zeit. f. physikal. Chemie **17**, 577, 1895.

Chronologische Übersicht der Citate.

1798: 3.
1820—1829: 21, 34.
1830—1839:
1840—1849: 1, 19.
1850—1859: 4, 5, 17, 19, 51.
1860—1869: 2, 17, 29a.
1870—1879: 6, 7, 21, 29, 32, 36, 41, 41a, 52.
1880—1889: 8, 9, 10.
1890—1894: 11, 14, 15, 18, 22, 31, 41b, 46, 47, 50.
1885—1899: 12, 13, 16, 23, 24, 28, 29, 35, 37, 42, 43, 44, 55, 56, 57.
1900—1904: 18, 20, 26, 27, 28, 30, 33, 38, 39, 40, 45, 48, 49, 53, 54, 54a.

The University, Leeds, Dez. 1904.

Atomgewicht des Berylliums.

Allgemeine Bemerkungen über Atomgewichte etc. Die Data, aus welchen unsere jetzigen Atomgewichte der Elemente abgeleitet wurden, sind mit einer Vollständigkeit, die nichts zu wünschen übrig läßt, von F. W. Clarke in den zwei Auflagen seines ausgezeichneten Werkes: A Recalculation of the Atomic Weights, New Edition, Washington 1897 zusammengestellt worden. Wertvolle Dienste haben mir auch die Pionierwerke von Strecker (1859) und Becker (1880) geleistet. Clarke benutzte die Literatur bis zum Ende des Jahres 1896. Das auf die falsche Basis O = 15,96 begründete Werk von Lothar Meyer und K. Seubert, Die Atomgewichte der Elemente, Leipzig 1883, enthält die Literatur bis Herbst 1882. Die Atomgewichtsdata dieses Werkes sind heute direkt unbrauchbar und müssen auf die Basis O = 16 (oder auf O = 15,88) erst umgerechnet werden. Die Zusammenstellung, welche Ostwald in seinem Ausführlichen Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 2. Aufl., gegeben hat, geht bis zum Oktober 1890. Als Vervollständigung des Werkes von Clarke dienen die alljährlich von demselben im Namen der amerikanischen A. G. Komm. herausgegebenen Jahresberichte im Journ. Amer. Chem. Soc.

Clarke führt in seinem Werke alle Einzelbestimmungen in der Form von Verhältniszahlen an und behandelt die erhaltenen Mittel nach der Wahrscheinlichkeitsrechnung. Obwohl sich die Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung in Clarkes Händen in den meisten Fällen gut bewährt hat, so ist doch gegen den Gebrauch derselben einzuwenden, daß sie sich im Prinzip auf die Berechnung von Daten, welche aus meist komplizierten chemischen Manipulationen und nachfolgenden Messungen und Wägungen abgeleitet wurden, nicht eignet, da sie für dieselben zu fein ist und zu geringe (wahrscheinliche) Fehler ergibt. Streng genommen ist sie ja nur auf direkte astronomische oder physikalische Messungen anwendbar. Besser wäre es, bei chemischen Versuchsreihen die mittleren Abweichungen vom Durchschnitt zu berücksichtigen, doch müssen die Mathematiker eine zweckentsprechende, weniger feine Methode erst ausarbeiten.

L. Meyer und Seubert, sowie Ostwald addieren alle Einzelbestimmungen und berechnen aus der Summe das Atomgewicht. Es ist zweifelhaft, ob dieses letztere Verfahren richtig ist, denn dann müßte eine Atomgewichtsbestimmung desto genauer sein, je mehr Substanz verwendet wurde, ohne Rücksicht auf die Zahl der Versuche und die Fehler der benutzten Methode!

Indem ich denjenigen Chemikern, welche sich für diesen Gegenstand interessieren, das Studium des Werkes von Clarke empfehle, will ich hier über ältere Bestimmungen nur ganz kurz berichten und nur diejenigen, meist mit modernen Mitteln ausgeführten Arbeiten hervorheben, aus welchen sich unsere zuverlässigsten Zahlen ergeben. Es wird mir wohl erlaubt sein, meine eigenen Erfahrungen auf diesem Gebiete zur kritischen Behandlung

des Gegenstandes heranzuziehen. Im Gegensatz zu Clarke berechnete ich alle aus den individuellen Bestimmungsreihen sich ergebenden Atomgewichtszahlen.

Um den Grad der Zuverlässigkeit der als Endresultat erhaltenen Atomgewichtszahlen anzudeuten, setze ich hinter dieselben die Zahlen (I), (II) oder (III). Mit (I) bezeichne ich die von Stas erhaltenen Zahlen, bei welchen die zweite Dezimalstelle als sicher oder nur wenig von der Wahrheit abweichend angesehen werden darf. Dasselbe gilt von den meisten von Th. W. Richards und seinen Mitarbeitern erhaltenen Zahlen. Mit (II) bezeichne ich Zahlen, welche etwas weniger zuverlässig sind als (I), d. i. bei denen gewöhnlich nur die erste Dezimalstelle sicher ist. Alle weniger zuverlässigen Zahlen bezeichne ich mit (III). In zweifelhaften Fällen schreibe ich (I—II) usw.

Atomgewicht des Berylliums. Be = 9,10 (O = 16) (9,1 Intern. A. G. Komm.).[1]

A) Wahl des Atomgewichts.

Das H-Äquivalent des Berylliums ist von der Ordnung 4,5. Die Frage, welches Multiplum dieses Äquivalents das wahre Atomgewicht des Berylliums vorstellt, konnte lange Zeit nicht definitiv beantwortet werden. Es wurde entweder das Doppelte des Äquivalents: $4,5 \times 2 = 9$ (Be^{II}) oder das Dreifache: $4,5 \times 3 = 13,5$ (Be^{III}) oder sogar das Vierfache: $4,5 \times 4 = 18$ (Be^{IV}) als das wahre Atomgewicht des Berylliums angenommen.

Berzelius betrachtete die Beryllerde mit ihrem Entdecker Vauquelin anfangs als BeO resp. BeO_2, seit 1815 aber als ein Analogon der Tonerde, zunächst als BeO_3, später als Be_2O_3. Awdejeff (1842) betrachtete das Oxyd als Analogon der Magnesia: BeO. Dem Trioxyd (Be_2O_3) entspricht das Atomgewicht 13,5, dem Dioxyd (BeO) 9. Der Streit zwischen den Vertretern dieser beiden Atomgewichte kam lange Zeit nicht zur Entscheidung.[1a]) Marignac fand (1873), daß das Beryllium Doppelfluoride bildet und hält die Zweiwertigkeit für wahrscheinlicher, doch sei die Entscheidung schwer, da das Sulfat des Berylliums weder mit demjenigen des dreiwertigen Aluminiums, noch mit den Sulfaten der zweiwertigen Elemente isomorph ist.[1b])

Im Jahre 1878 bestimmten Nilson und Pettersson[2]) die spezifische Wärme des metallischen Berylliums und fanden dieselbe zwischen 0°—100° zu 0,4079. Diese Zahl mit 9,2 (Be^{II}) multipliziert, gibt 3,8, mit 13,8 (Be^{III}) multipliziert aber 5,7 und da nur die letztere der von der Dulong-Petitschen Regel verlangten Konstante sich nähert, so schlossen sie, daß das Beryllium mit dem Atomgewicht Be = 13,8 und dem Oxyd Be_2O_3 der Aluminiumgruppe angehört.

Ein Jahr früher wurde die spez. Wärme des metallischen Berylliums durch Emerson-Reynolds[3]) bestimmt und zu 0,642 gefunden ($0,642 \times 9,2 = 5,9$). Es ist bisher unentschieden, ob diese höhere, für Be^{II} sprechende Zahl davon herrührt, daß das Reynoldsche metallische Beryllium amorph und dehnbar war, während dasjenige von Nilson und Pettersson spröde und kristallisiert war, oder, was wohl wahrscheinlicher ist, davon, daß es unrein war. Lothar Meyer[4]) hält die Frage noch nicht für definitiv entschieden, hält aber die Dreiwertigkeit des Berylliums nicht für ausgeschlossen. Dagegen tritt Brauner[5]) mit voller Entschiedenheit gegen die von Nilson und Pettersson gezogenen Schlüsse und für das Atomgewicht $Be^{II} = 9,2$ auf, indem er auf die Stellung des Elements im periodischen System hinweist, nach welcher dem

Berylliummetall gleich wie einer Anzahl (11) benachbarter Elemente mit kleinem Atomgewicht, kleinere spezifische Wärmen zukommen, als sie die Regel von Dulong-Petit verlangt. Nur die Regel von Avogadro könne diese Frage definitiv entscheiden. Er stand mit seiner Ansicht fast isoliert!

Im Jahre 1880 fanden Nilson und Pettersson[6]), daß die Atomwärme des metallischen Berylliums bei steigender Temperatur nicht in dem Maße wächst, wie bei anderen Elementen, welche als Ausnahmen von der Dulong-Petitschen Regel angesehen werden. Lothar Meyer[7]) wendet sich gegen die Schlüsse der schwedischen Forscher und spricht sich für die zuerst von Brauner ausgesprochene Ansicht, wonach $Be'' = 9{,}1$, aus. Auch Carnelley[8]) verteidigt das zweiwertige Beryllium, indem er den Schmelzpunkt und den Siedepunkt des Chlorberylliums mit den analogen Eigenschaften der dreiwertigen Elemente vergleicht.

Zu derselben Zeit führten Nilson und Pettersson[9]) eine Neubestimmung des Atomgewichts des Berylliums aus. Nach ihrer Ansicht sollte das Atomgewicht des zweiwertigen Berylliums nur 8 betragen, da die Differenz zwischen den Atomgewichten der benachbarten Elemente der 2. und 3. Reihe des periodischen Systems regelmäßig 16 beträgt: Li 7 + 16 = 23 Na, (Be 8 + 16 = 24 Mg), B 11 + 16 = 27 Al, C 12 + 16 = 28 Si usw. Sie finden aber das H-Äquivalent = 4,55 und die doppelte Zahl = 9,1 spricht gegen das zweiwertige Beryllium. Dieselben Forscher führten ferner eine vergleichende Untersuchung der Verbindungen des Berylliums und der seltenen Erden aus. Sie kamen zu dem Schlusse, daß die Beryllerde Be_2O_3 eine seltene Erde ist, und das Beryllium $Be^{III} = 13{,}65$ betrachten sie als das erste Glied der Gruppe der Elemente der seltenen Erden im abgeänderten periodischen System der Elemente. Gegen diese Schlüsse trat zum zweitenmal Brauner[10]) auf und indem er die Eigenschaften der genannten Verbindungen als periodische Funktionen der in ihnen enthaltenen Atomgewichte zusammenstellte, führte er auf Grund des periodischen Systems den Nachweis, daß die Eigenschaften des Berylliums und seiner Verbindungen Funktionen des Atomgewichtes $Be^{II} = 9{,}1$ sind, trotzdem, daß die Diskussion von Nilson und Pettersson[11]) als zugunsten des Atomgewichts $Be^{III} = 13{,}65$ endgültig erledigt erklärt wurde.

Im Jahre 1883 schloß Hartley[12]) aus der Untersuchung des Funkenspektrums des Berylliums, daß dasselbe mit den Spektren des Calciums, Strontiums und Bariums eine große Analogie besitzt, daß also das zweiwertige Beryllium $Be^{II} = 9{,}1$ als das erste Glied der Gruppe der homologen Elemente: Be, Ca, Sr, Ba angesehen werden muß. Humpidge[13]) schließt aus der von ihm gefundenen spez. Wärme des metallischen Berylliums, welche übrigens mit der von Nilson und Pettersson gefundenen übereinstimmt, daß das Atomgewicht des Berylliums Be = 9,1 beträgt.

Im Jahre 1884 gelangte die Frage, betreffend das wahre Atomgewicht des Berylliums zu ihrer endgültigen Entscheidung. Nilson und Pettersson[14]) bestimmten die Dampfdichte des Berylliumchlorids, nachdem V. Meyer dieser Versuch infolge der Anwesenheit einer Spur von Feuchtigkeit in seinem Apparat mißlungen war. Sie fanden bei 686—812° eine Dampfdichte, welche mit der Molekularformel $BeCl_2$ im Einklange steht. (Mol.-Gew. gefunden: 82,4—84,5, berechnet 80,0). Bei niederer Temperatur (520°) assoziieren sich die Moleküle zu Be_2Cl_4.

Damit wurde endgültig entschieden, daß das wahre Atomgewicht

des Berylliums $Be^{II} = 9,1$ beträgt, in Übereinstimmung mit den Anforderungen des periodischen Gesetzes.

Dies wurde noch später anderweitig bestätigt. So fand Humpidge[15]) 1886 für das Chlorid und Bromid Dichten, welche den Formeln $BeCl_2$ und $BeBr_2$ ($Be^{II} = 9,1$) entsprechen.

Mendelejeff[16]) führt in seiner „Faraday Lecture" ein neues Argument zugunsten des zweiwertigen Berylliums an. Er findet, daß beim Auflösen eines Mol Chlorid RCl_n in 200 Mol Wasser die Dichte der erhaltenen Lösung proportional dem Molekulargewicht wächst. Ist $BeCl_2 = 80$, so muß seine Lösung ein höheres spez. Gew. besitzen als die des $KCl = 74,5$, aber ein kleineres als die des $MgCl_2 = 95$. Nun ist d $15^0/4^0$ einer Lösung von

$$KCl + 200\ H_2O = 1,0121$$
$$BeCl_2 + 200\ H_2O = 1,0138$$
$$MgCl_2 + 200\ H_2O = 1,0203.$$

„Es wird demnach die Zweiwertigkeit des Berylliums sowohl bei dem gelösten als auch beim gasförmigen Chlorid bestätigt." (Mendelejeff.)

Combes[17]) findet, daß die Dampfdichte des von ihm dargestellten Acetylacetonats des Berylliums der Formel $Be^{II}(C_5H_7O_2)_2$ entspricht ($Be^{II} = 9,1$).

Rosenheim und Woge[18]) fanden nach der ebullioskopischen Methode für die Molekularformel des in Pyridin gelösten Berylliumchlorids Werte, welche mit $BeCl_2$ in Einklang stehen.

In neuester Zeit trachtet Tanatar[19]), alle für das zweiwertige Beryllium angeführten Argumente umzustoßen. Urbain und Lacombe[20]) entdeckten neue flüchtige Verbindungen des Berylliums mit Sauerstoff und den Radikalen organischer Säuren. Die Essigsäureverbindung ist $Be_4O(C_2H_3O_2)_6$ und diese Molekularformel wurde durch eine Dampfdichtebestimmung sowie nach der kryoskopischen Methode bestätigt. „Das Beryllium kann demnach nicht $Be^{III} = 13,5$ sein, sondern es liegt ein neues Argument zugunsten des $Be^{II} = 9$ vor." Tanatar bestätigt die Molekularformel, nimmt in der Verbindung aber zwei Atome vierwertiges Beryllium an, $Be^{IV} = 18,2$, da sich nach seiner Ansicht die Konstitution nur durch $R_3Be^{IV} - O - Be^{IV}R_3$ erklären läßt. Die Chemiker werden aber wohl kaum geneigt sein, die schwer erkämpften wichtigen Argumente für $Be^{II} = 9$ und mit diesem Atomgewicht das ganze periodische System über Bord zu werfen, denn es liegt hier offenbar eine Verbindung vor, deren Konstitution noch nicht aufgeklärt ist. Es ist fraglich, ob nicht Essigsäure- oder Acetylverbindungen existieren, auf die sich unsere Konstitutionsformeln nicht anwenden lassen. Als Beispiel führe ich das saure Kaliumacetat an. Daß auch bei Verbindungen der letztgenannten Art die Assoziation der Molekeln eine Rolle spielt, beweisen die neuesten interessanten Untersuchungen von W. Biltz.[21]) Er findet, daß die Acetylacetonate der seltenen Erden in konzentrierter Lösung bimolekular sind.

Beim Berylliumsulfat nähert sich der von Ley[22]) gefundene Wert der Äquivalentleitfähigkeitsdifferenz von $^1/_{32}$n zu $^1/_{1024}$n-Lösung $\Delta = 54,2$ den Werten $\Delta = 54 - 56$, welche, wie in meinem Laboratorium ausgeführte Versuche zeigen, das Leitfähigkeitsgefälle von Sulfaten dreiwertiger Elemente repräsentieren, so daß daraus irrtümlicherweise auf die Dreiwertigkeit des Berylliums geschlossen werden könnte. Die zu große Zunahme der Äquivalentleitfähigkeit erklärt sich jedoch durch die Hydrolyse.

Wir bleiben also beim zweiwertigen Beryllium $Be^{II} = 9$.

B) Bestimmung des Atomgewichtes.

1. Die erste, wohl nur historisch interessante Bestimmung des Atomgewichtes des Berylliums verdanken wir Berzelius.[23]) Sie wurde schon 1815 ausgeführt. Er bestimmte einerseits die Beryllerde und das Chlor im Berylliumchlorid, andererseits die Erde und die Schwefelsäure im Sulfat. Seine Zahl Be = 68,26 (O = 100) ergibt, auf O = 16 umgerechnet, Be = 10,6.

2. Awdejeff[24]), Weeren[25]) und Klatzo[26]) bestimmten das Verhältnis von $BeO:SO_3$ im Sulfat. Zuerst wurde die Schwefelsäure als $BaSO_4$ gefällt, aus dem Filtrat das Baryum entfernt und die Beryllerde mit Ammoniak gefällt. Awdejeff führte 4 Versuche aus, Weeren ebenfalls 4 Versuche, Klatzo 5 Versuche aus. Die Mengen der erhaltenen Beryllerde schwankten zwischen 0,2—0,5 g, Awdejeff gibt nur die Verhältniszahlen an. Die Methode ist, wegen der Eigenschaft des $BaSO_4$, fremde Stoffe mitzureißen, als mangelhaft zu bezeichnen. Es folgt aus den Versuchen von Awdejeff: Be = 9,34, Weeren: Be = 9,42 und Klatzo: Be = 9,29.

Der Mittelwert der drei Reihen ist Be = 9,32.

3. Debray[27]) verbrannte das Doppeloxalat $(NH_4)_2BeC_4O_8$ (angewandt 0,6 g, je 3 und 3 Versuche). Aus dem Verhältnis 11,433 BeO : 79,423 CO_2 ergibt sich Be = 9,34.

4. Sehr exakt, was die Reinheit des Materials und die Ausführung anbelangt, sind die Bestimmungen von Nilson und Pettersson.[28]) Es wurde das Sulfat $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ stark geglüht (angewandt 2,6—4,3 g, 4 Versuche) und in BeO umgewandelt. Atomgewicht: Be = 9,112.

5. Krüß und Moraht[29]) verwendeten Berylliumpräparate verschiedenen Ursprungs, reinigten dieselben sehr gewissenhaft, stellten das Sulfat-Tetrahydrat dar, welches sie von freier Schwefelsäure befreiten und wiederholt umkristallisierten. Das Salz wurde durch Glühen, zuletzt zur Weißglut, in das Oxyd umgewandelt, wobei durch spezielle Anordnungen jeder Verlust vermieden wurde. Es wurden 16 Versuche ausgeführt, wobei zwischen 4,9619 g und 22,5044 g betragende Mengen angewandt wurden. Gefunden im Mittel 14,144% BeO (Minimum 14,130, Maximum 14,160). Das Atomgewicht ergibt sich zu Be = 9,060.

Die benutzte Methode ist nicht einwandsfrei, da die Kristalle des Sulfats sowohl kleine Mengen der Mutterlauge als auch, was sich infolge der Hydrolyse der wässrigen Lösung des Sulfats der Kontrolle entzieht, kleine Mengen freier Schwefelsäure eingeschlossen haben konnten. Überdies ist das Verhältnis $BeO : SO_3 \cdot 4H_2O = 14,144 : 85,856$ ein recht ungünstiges.

6. Während der Drucklegung des vorliegenden Artikels publizierte Parsons[30]) die Resultate seiner mit modernen Mitteln ausgeführten Atomgewichtsbestimmung des Berylliums. Das verwendete Berylliummaterial wurde sorgfältig gereinigt und die letzten Spuren Aluminium wurden bei der Darstellung und dem Umkristallisieren der unten angeführten organischen Verbindungen des Be entfernt. Verfasser kritisiert die in 4. und 5. (s. oben) verwendete Sulfatmethode und zeigt, daß sie fehlerhaft ist, da er nach derselben Be = 9·18 bis 9·36 erhielt. Er verwendete für die endgültige Bestimmung:

a) Berylliumacetylacetonat, $Be(C_5H_7O_2)_2$. Dasselbe wurde gewogen, durch Salpetersäure zerstört und vorsichtig zum Oxyd BeO geglüht. Das Oxyd enthält 0,35 cm^3 okkludierte Gase per Gramm oder 0,00047 g. Alle Wägungen

sind auf das Vakuum reduziert. In 7 Versuchen wurde 1,39714—3,28037 g $Be(C_5H_7O_2)_2$ verwendet und 0,16905—0,39757 g BeO, oder 12,099—12,125, im Mittel 12,1124 Proz. BeO erhalten. Verfasser berechnet die Resultate mit den nicht ganz richtigen Atomgewichten H = 1,008 und C = 12,01 und erhält Be = 9,113. Mit H = 1,00762 und C = 12,00 umgerechnet, resultiert Be = 9,098 · (9,066—9,127).

b) Basisches Berylliumacetat, $Be_4O(C_2H_3O_2)_6$. Die umsublimierte Verbindung wurde, gleich wie das Acetylacetonat, in das Oxyd übergeführt. Letzteres erfuhr ebenfalls eine Korrektion von 0,00047 g per Gramm BeO für okkludierte Gase. In 9 Versuchen wurde 1,09012—3,11534 g $Be_4O(C_2H_3O_2)_6$ angewandt und 0,26911—0,76930 g BeO, oder 24,686—24,717, im Mittel 24,6984 Proz. BeO erhalten. Verfasser berechnet hieraus Be = 9,113. Mit richtigen Atomgewichten berechne ich Be = 9,103 (9,087—9,129).

Das erhaltene Oxyd wurde in beiden Fällen spektroskopisch rein und frei von jeder Spur Al gefunden.

Als Mittel beider Versuchsreihen ergibt sich Be = 9,1005.

Übersicht.

Autor	Jahr	Verhältnis	Atomgew. Be =
Berzelius	1815	$BeO : BaSO_4$	10,6
Awdejeff	1842	„	9,34
Weeren	1854	„	9,42
Klatzo	1869	„	9,29
Debray	1855	$BeO : 4CO_2$	9,34
Nilson u. Pettersson	1880	$BeSO_4 \cdot 4H_2O : BeO$	9,11
Krüß u. Morath	1891	„	9,06
Parsons	1904	$Be(C_5H_7O_2)_2 : BeO$	9,10
		$Be_4O(C_2H_3O_2)_6 : 4BeO$	9,10

Das Atomgewicht des Berylliums ist

$$Be = 9,10 \text{ (II)},$$

mit einer geringen Unsicherheit in der zweiten Dezimalstelle.

Auf Grund der Arbeit von Parsons drückt die von uns angenommene Zahl Be = 9,10 eine größere Genauigkeit aus als die internationale Zahl Be = 9,1.

---

1) Zahl, empfohlen von der internationalen Atomgewichts-Kommission der Deutschen chemischen Gesellschaft. Die Franzosen nennen das Element stets „Glucinium" = Gl, die Engländer und Amerikaner taten dies früher ebenfalls, jetzt nicht mehr ausschließlich.

1a) Man findet eine sehr gute historische Übersicht dieses Streites in der unter 2) zitierten ausführlicheren Abhandlung, auch in Nova Acta Reg. Soc. Ups. Ser. III (1878).

1b) Wir wissen jetzt, daß die Metalle: Be, Mg, Zn und Cd, die Oxyde BeO und ZnO sowie die Silicate Be_2SiO_4 und Zn_2SiO_4 untereinander isomorph sind.

2) Nilson und Pettersson, Berichte **11**, 381; Ann. Phys. (2) **4**, 554—585.

3) Emerson-Reynolds, Phil. Mag. [5] **3**, 38, 1877.

4) Lothar Meyer, Berichte **11**, 576.

5) Brauner, Berichte **11**, 872—874, 1878.

6) Nilson und Pettersson, Berichte **13**, 1451, 1880.

7) Lothar Meyer, Berichte **13**, 1780.

8) Carnelley, Phil. Mag. [5] **8**, 305, 368, 461.

9) Nilson und Pettersson, Berichte **13**, 1451 und 1459.

10) Brauner, Berichte **14**, 53—58, 1881. — Phil. Mag. [5] **11**, 65—72.

11) Nilson und Pettersson, Berichte **13**, 1451 und 2035.
12) Hartley, Chem. Soc. Journ. Trans. 1883, 3, 6.
13) Humpidge, Proc. Roy. Soc. **38**, 188—191, 1885.
14) Nilson und Pettersson, Berichte **17**, 987—995, 1884 und C. R. **98**, 988.
15) Humpidge, Proc. Roy. Soc. **39**, 1—19.
16) Mendelejeff, Journ. Chem. Soc. Trans. 1889, 650.
17) Combes, Compt. rend. **119**, 1211—1223, 1894.
18) Rosenheim und Woge, Zeitschr. anorg. Chem. **15**, 310—316, 1897.
19) Tanatar, Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. **36**, 82–86, 1904. (Vorläuf. Mittlg.)
20) Urbain und Lacombe, Compt. rend. **133**, 874; **134**, 772.
21) Wilh. Biltz, Lieb. Ann. **331**, 334—358.
22) Ley, Zeitschr. physik. Chem. **30**, 245.
23) Pogg. Ann. **8**, 187, 1826.
24) Awdejeff, Pogg. Ann. **56**, 106, 1842.
25) Weeren, Pogg. Ann. **92**, 124, 1854.
26) Klatzo, Zeitschr. anal. Chem. **8**, 523, 1869.
27) Debray, Ann. chim. phys. [3] **44**, 37, 1855.
28) Nilson und Pettersson, Berichte **13**, 1451, 1880.
29) Krüß und Moraht, Lieb. Ann. **262**, 38, 1891.
30) Parsons, Zeitschr. anorg. Chem. **40**, 400—422, 1904; auch Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, Nr. 7.

Brauner.

Magnesium. Mg.

Vorkommen. Das Magnesium stellt eins der am weitesten verbreiteten Elemente dar; es begleitet sehr oft das Calcium in dessen Verbindungen. Es findet sich als Bestandteil vieler in großer Ablagerung vorkommenden Mineralien, sowie im Meereswasser, in vielen Mineralquellen, namentlich den „Bitterwässern“ und im Ackerboden vor. Im Tier- und Pflanzenreich ist es auch vorhanden, insbesondere in dem Samen, im Blut, in der Milch und in den Knochen. Die enormen Salzablagerungen bei Staßfurt bilden eine reichliche Quelle für Magnesiumsalze. Solche in der Natur vorkommende Verbindungen sind die Chloride Bischoffit $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, Carnallit $KCl \cdot MgCl_2$ $6H_2O$, Tachhydrit $CaCl_2 \cdot 2MgCl_2 \cdot 12H_2O$, von denen Carnallit in sehr großen Mengen auftritt. An Schwefelsäure gebunden, tritt es bei Staßfurt in mächtigen Schichten als Kieserit $MgSO_4 \cdot H_2O$ und Kainit $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ auf; ebendort vorkommend sind ferner zu erwähnen: Schönit $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$, Leonit $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$, Langbeinit $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$, Astrakanit $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$, Loeweït $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2H_2O$, Polyhalit $K_2SO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2H_2O$ usw. Sein kohlensaures Salz kommt als Magnesit oder Talkspat $MgCO_3$ und als der mächtige Gebirgszüge bildende Dolomit $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ vor. Als positiver Bestandteil verschiedenartiger Kieselsäure-Verbindungen tritt es auch auf. Solche Silicate sind der Olivin Mg_2SiO_4, Enstatit Mg_2SiO_3, Talk und Steatit $Mg_3H_2(SiO_3)_4$, Serpentin $Mg_3Si_2O_7 \cdot 2H_3O$, Meerschaum $Mg_2Si_3O_8 \cdot 2H_2O$ und Asbest, und in vielen andern Doppelsilicaten bildet das Magnesium einen jedenfalls sehr wesentlichen Bestandteil. Noch zu erwähnen sind Periklas—eisenhaltiges MgO, Brucit $Mg(OH)_2$, Spinell $MgO \cdot Al_2O_3$, Magnoferrit $MgO \cdot Fe_2O_3$, Struvit $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$, Wagnerit $Mg_3(PO_4)_2 + MgF_2$ und Boracit, ein chlorhaltiges Magnesiumborat der Formel $2Mg_3B_8O_{15} \cdot MgCl_2$.

Geschichtliches. Die Geschichte des Magnesiums geht bis auf das 17. Jahrhundert zurück. 1695 wurde vom Londoner Mediziner Nehemiah Grew ein eigenartiges Salz beschrieben, das er in der Mineralquelle zu Epsom entdeckt hatte. Dieses in England als Epsomsalz, auf dem Kontinent als englisches Salz bekannte Produkt, erlangte bald seiner medizinischen Wirkungen wegen eine große Bedeutung, und im Jahre 1700 fing man an, in der Nähe von London, das Salz fabrikmäßig darzustellen. Etwas später wurde dasselbe Salz von Hoy aus den Mutterlaugen des Meereswassers erhalten und von Hoffmann in der Seidlitzer Mineralquelle vorgefunden. Fast gleichzeitig mit der Entdeckung des Epsomsalzes wurde eine zweite, physiologisch wichtige Magnesiumverbindung aufgefunden, welche von Rom aus als Heilmittel in den Handel kam. Einige Zeit lang blieb die Darstellungsmethode

dieser neuen als Magnesia alba bekannten Verbindung geheim. 1707 entdeckte aber Valentini in Gießen, daß sie durch Verdampfung der bei der Salpeterfabrikation zurückbleibenden Mutterlaugen und Erhitzen des festen Rückstandes sich erhalten ließ, und zwei Jahre später wurde sie von Slevogt aus diesen Laugen durch Fällen mit Pottasche gewonnen. Die Natur der Magnesia alba wurde erst durch die Untersuchung von Hoffmann, Bergmann und ganz besonders Black ans Licht gestellt. Lange Zeit wurde dieselbe mit dem Kalk fast immer verwechselt; durch die erwähnten Untersuchungen wurde aber bewiesen, daß sie als eine Verbindung von fixierter Luft (Kohlensäure) mit einer neuen Erde aufzufassen war.

Untersuchungen von Davy zeigten, daß diese Erde das Oxyd eines neuen Metalls darstellt und dem aus der Erde von ihm erhaltenen Metall gab er den Namen Magnium, da schon das in Pyrolusit vorhandene Metall Magnesium oder Manganesium bezeichnet wurde. Diese Nomenklatur verursachte, wie leicht verständlich, große Verwirrung und im Laufe der Zeit ging die ältere von Davy herrührende Bezeichnung in Magnesium über.

Darstellung des Metalles. Die Methoden, welche zur Darstellung des metallischen Magnesiums führen, lassen sich in rein chemische und elektrochemische teilen.

Bei Betrachtung der rein chemischen Methoden soll vor allem hervorgehoben werden, daß die Sauerstoffsalze, infolge der schweren Reduzierbarkeit des Oxyds, als Ausgangsmaterial nur geringe Bedeutung besitzen. Es ist zwar möglich, das Oxyd bei sehr starker Glühhitze mittels Kaliumdämpfen zu Metall zu reduzieren, und in der Tat wurde von Davy durch Erwärmen des Rückstandes mit Quecksilber und Abdestillieren desselben, das Magnesium, wenn auch nur in unreinem Zustande, zum ersten Male auf diesem Wege erhalten; als praktische Darstellungsmethode hat dieses Verfahren keinen Wert. Nach Patentangaben soll die Reduktion des Oxyds technisch möglich sein, falls Magnesit in inniger Mischung mit Kohle und Eisenoxyd[1]) bei starker Weißglut erhitzt wird, und nach andern läßt sich Schwefelmagnesium auch durch Glühen mit Eisen[2]) oder im Kohlenwasserstoffstrom zu Metall reduzieren. Als Ausgangsmaterial sind die Haloidverbindungen von viel größerer Wichtigkeit. Aus diesen läßt sich das Metall durch Einwirkung der stark elektropositiven Alkalimetalle bei hoher Temperatur ziemlich leicht erhalten. Auf diese Weise wurde es zum ersten Male in einigermaßen reinem Zustande von Bussy[3]) in 1830 durch Erhitzen des wasserfreien Chlorids mit Kalium dargestellt. Anstatt dabei das reine Chlormagnesium zu gebrauchen, ist es vorteilhafter, wasserfreie Gemenge desselben mit den Alkalichloriden im geschmolzenen Zustande mit dem Alkalimetall zu behandeln. Von Deville und Caron[4]) wurde das von Wöhler vorgeschlagene Chlormagnesium-Chlornatrium-Gemisch mit gutem Erfolge angewandt; auch wurde das durch Entwässerung von Staßfurter Carnallit leicht darstellbare $MgCl_2 + KCl$-Gemisch als sehr zweckmäßig empfohlen.[5]) Bei Anwendung des entwässerten Carnallits ist darauf acht zu geben, daß es keinen Kieserit enthält, da dasselbe die Bildung größerer Magnesiumkügelchen verhindert. Darum empfiehlt es sich, in das aufgeschmolzene Gemisch Sägespäne einzutragen, und mit einer Kohlenstange bei dunkler Rotglut herumzurühren, wobei der Kieserit reduziert wird. Nach Absitzenlassen kann die Schmelze direkt zur Metallgewinnung angewandt werden. Bei dem modifizierten Verfahren wird die umständliche Darstellung des wasserfreien Chlormagnesiums vermieden. Eine

weitere Verbesserung besteht im Zusatz von Flußspat als Flußmittel, wodurch das Flüssigwerden erleichtert und die Reduktion bei niedrigerer Temperatur ermöglicht wird. Nach Einwirkung des Natriums werden die kleinen zerstreuten Metallmassen durch Umrühren mit eiserner Stange vereinigt und die Schmelze auf eine Eisenplatte abgegossen; aus der zerschlagenen Masse lassen sich die Magnesiumkügelchen leicht herauslesen.

Die ersten Versuche, welche das Metall mit Hilfe des elektrischen Stromes zu gewinnen bezweckten, rühren von Davy her, der unter Anwendung von schwach befeuchteter schwefelsaurer Bittererde mit Quecksilberkathode ein Magnesiumamalgam erhielt. Weitere Versuche zur Gewinnung des Metalls durch Elektrolyse wässeriger Lösungen machte Becquerel[6]), der fand, daß das Metall aus konzentrierter $MgCl_2$-Lösung in grauen unter dem Polierstahl Metallglanz annehmenden Tuberkeln sich ausschied. Die Elektrolyse wässeriger Mg-Salzlösungen hat sich aber bis jetzt nicht als praktisch erwiesen, wennauch die Zersetzung von Magnesium-Ammonium-Sulfatlösungen bei 70—100° als zweckmäßig vorgeschlagen[7]) worden ist.

In größerer Menge wurde das Magnesium erst 1852 von Bunsen[8]) durch Elektrolyse von wasserfreiem $MgCl_2$ gewonnen. Nach der von ihm beschriebenen Methode wird das wasserfreie Chlorid im Porzellantiegel zum Schmelzen gebracht. Durch eine nicht ganz bis zum Boden hinabgehende Porzellanwand wird der Tiegel in einen Anoden- und Kathodenraum geteilt, und durch einen zweimal durchbohrten Porzellandeckel verschlossen. Durch die Löcher des Deckels führen die aus Kohle bestehenden Pole, den Strom in die geschmolzene Masse hinein. Damit das an der Kathode sich abscheidende leichte Metall nicht an die Oberfläche hinaufsteigen und verbrennen kann, hat die Kathodenkohle eine etwas gekrümmte Gestalt und auf ihrer konkaven Seite sägenförmige Einschnitte, in welchen sich das Metall ansammelt. Anstatt des reinen $MgCl_2$ ist es bequemer, wie bei der rein chemischen Methode, Gemenge[9]) desselben mit den Alkalichloriden zu verwenden, und die jetzige technische Darstellung beruht auf der feuerflüssigen Elektrolyse des entwässerten Carnallits bei schwacher Rotglut. In einem Ofen stehen eine Anzahl eiserner Schmelztiegel, welche gleichzeitig als Kathoden dienen; durch ein zentrales Loch im Deckel führt ein die Kohlenanode umhüllendes Porzellanrohr, und zwecks der Zu- und Ableitung reduzierender Gase wird der Deckel mit zwei weiteren Löchern versehen.[10]) Nach Borchers[11]) ist die Anwendung solcher Gase überflüssig. Der Carnallit wird bereits geschmolzen in die Tiegel eingetragen, welch letztere nicht zu tief im Feuer stehen dürfen, sonst werden die oberen Teile der Wandungen durch die Feuergase außen, und die heißen sauren Gase innen, sehr schnell angegriffen. Beim Durchleiten des Stromes scheidet sich Magnesium in wachsenden Kugeln an den Tiegelwänden ab. Nach vollzogener Elektrolyse wird die Schmelze ausgegossen, nach dem Erkalten zerschlagen und die Metallkugeln herausgelesen; die größeren werden direkt im Graphittiegel zusammengeschmolzen, die kleineren unreinen Kugeln im Eisentiegel mit Carnallit aufgeschmolzen, mit einem Stempel zusammengedrückt, und nach Steigerung der Temperatur mit siebartigen Löffeln herausgeschöpft.

Es sind Vorschläge gemacht worden, das Magnesium durch Elektrolyse geschmolzener Alkalimagnesiumsulfide zu gewinnen.[12]) Zur Herstellung des anzuwendenden Elektrolyts wird ein fein verriebenes Gemenge von vorher zusammengeschmolzenen Alkalicarbonat und Magnesia in einer Schwefelkohlen-

stoffatmosphäre erhitzt. Wegen der geringen Luftbeständigkeit des so gewonnenen Doppelsulfids wird empfohlen, die Elektrolyse im Herstellungsapparat unter Luftabschluß vorzunehmen. Als Elektrolysiergefäß dient ein innen mit Graphit ausgekleideter, aus feuerfestem Material hergestellter Tiegel, der gleichzeitig die Kathode bildet; die Anode besteht aus reiner Kohle. Der Spannungsbedarf bei diesem Verfahren ist gering.

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Metall ist nicht vollständig rein; zur teilweisen Reinigung führt das Umschmelzen [11]) mit Alkalimagnesiumchlorid, aber vollkommen rein läßt es sich nur durch Destillieren [4]) erhalten. Zu diesem Zwecke wird das rohe Metall in einen eisernen Tiegel gebracht, durch dessen Boden ein bis nahe zu dem Tiegeldeckel reichendes Rohr eingelassen wird. Nach dem Einfüllen wird der Deckel dicht aufgeschraubt und die Luft durch Wasserstoff oder Leuchtgas ersetzt. Beim Erhitzen destilliert das Metall, die Dämpfe werden durch das vertikale Rohr von oben nach unten geführt, kondensiert, und in einem darunter gelegten Kasten aufgesammelt. Im Handel tritt es gewöhnlich in Pulver- oder Bandform auf; letztere wird durch Ausziehen des halbflüssigen Magnesiums zu Draht von gewünschtem Durchmesser und Auswalzen des Drahtes erhalten.

Physikalische Eigenschaften des Metalls. Das Magnesium stellt ein silberweißes hämmerbares Metall dar; spez. Gew. 1,75; Atomvolum 13,9; Härte 3; Schmelzpunkt [13]) unterhalb 800°; Siedepunkt ca. 1100° [14]); spez. Wärme [15]) bei 0° = 0,2456, bei 50° = 0,2519; elektrische Leitfähigkeit [15]) bezogen auf Hg von 0°, bei 0° = 22,84, bei 100° = 16,34; absolute Wärmeleitfähigkeit [15]) (0—100°) = 37,60; Atomrefraktion 6,9.

Es ist an trockener Luft bei gewöhnlicher Temperatur beständig, an feuchter Luft oxydiert es langsam. Beim Erhitzen auf die Schmelztemperatur verbrennt es an der Luft mit glänzender bläulichweißer Flamme, deren hohe Lichtintensität mit der großen Wärmeentwickelung und der Nichtflüchtigkeit des dabei gebildeten und ins Glühen versetzten Oxyds in nahem Zusammenhang steht.

Die erwähnte intensive Lichtentwickelung beim Verbrennen des Magnesiums ist sehr charakteristisch und hat zu seiner Verwendung für Signalfeuer geführt. Nach den Untersuchungen von Bunsen und Roscoe [16]) gibt ein Draht von 0,297 mm Durchmesser beim Verbrennen an der Luft ebenso viel Licht wie 74 Stearinkerzen, von welchen zehn Stück ein Kilo wiegen. Während einer Minute wird von diesem Draht 97,8 cm = 0,120 Gramm abgebrannt; um diese 74 Kerzen starke Lichtentwickelung zehn Stunden lang zu erhalten, braucht man zehn Kilo Stearin, aber nur 72,2 Gramm Magnesium. Diese Zahlen zeigen in auffallender Weise den Wert des Metalls als eine hervorragend starke Lichtquelle. Eine weitere wichtige Eigenschaft des Lichtes ist der Reichtum an den brechbareren Strahlen des Spektrums, welcher zu seiner Verwendung in der Photographie geführt hat. In dieser Beziehung steht es von allen künstlichen Lichtquellen dem Tageslicht am nächsten. Dies ist um so überraschender, als die Temperatur des brennenden Magnesiums keineswegs eine besonders hohe ist; mittels des Thermolements ist dieselbe auf 1340° bestimmt worden. Es wird gerechnet [17]), daß etwa 10 Proz. der Gesamtenergie als Licht wirksam wird und daß der photometrische Nutzeffekt des Mg-Lichtes ungefähr 50—60mal so groß ist als der des Gaslichtes.

Chemische Eigenschaften des Metalls. Wegen seiner großen Affi-

nität für Sauerstoff vermag das Mg beim Erhitzen viele Sauerstoffverbindungen zu zerlegen. Es werden z. B. Wasserdampf, CO, CO_2, SO_2, NO und NO_2 durch glühendes Mg zerlegt[18]) und die vier letzten Gase vermögen sogar die Verbrennung des vorher angezündeten Metalls zu unterhalten. Dieser Affinität zufolge werden die Metalloxyde[19]) bezw. Carbonate, selbst die der Alkali- und Erdalkalimetalle durch starkes Glühen mit Mg-Pulver zu Metall reduziert und die Schwermetalloxyde werden mit besonderer Leichtigkeit reduziert. Allerdings bleibt noch fraglich, ob die Reduktion im Fall der Alkali- und Alkalierdoxyde durch Mg vollständig ist und nicht vielmehr zu Gleichgewichten führt.

Erhitztes Magnesium verbrennt im Schwefeldampf, und es verbindet sich mit den stark elektronegativen Halogenen auch unmittelbar. Bei starkem Erhitzen absorbiert es Stickstoff unter Bildung des Nitrids Mg_3N_2 und mit Phosphor und Arsen tritt es auch in direkte Verbindung. Es wirkt auf kaltes Wasser praktisch nicht ein, aus kochendem wird Wasserstoff langsam entwickelt. Bei 200° (unter Druck) reagiert es mit Methylalkohol unter Bildung von Magnesiummethylat[20]) $Mg(OCH_3)_2$. In sauren Lösungen löst es sich leicht unter H_2-Entwickelung auf, von alkalischen Lösungen wird es nicht merklich angegriffen. In Berührung mit vielen Salzlösungen[21]), z. B. Salzen der Alkali- und Erdalkalimetalle und selbst Mg-Salzen tritt auch H_2-Entwickelung ein, was wohl dadurch zu erklären ist, daß hier die schützende Schicht von MgO, die in reinem Wasser den Angriff mechanisch hemmt, unter Bildung basischer Salze aufgelöst wird, oder daß der Salzzusatz fördernd wirkt, indem er den inneren Widerstand der Miniaturelemente verringert, als deren Effekt die „Lokalaktion" anzusehen ist.[22]) Aus neutralen Lösungen der Schwermetalle werden diese durch Mg ausgefällt[23]); es findet dies z. B. bei Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Tl, Sn, Pb, Mn, Fe, Co, Ni, Pd und Pt statt. Die theoretische Betrachtung dieses Verhaltens gegen Lösungen wird später erfolgen. Bei Anwendung von Magnesium als Anode in alkalischen Flüssigkeiten verhält es sich dem Aluminium[24]) analog. Beim Stromdurchgang steigt die Polarisation auf abnorm hohe Werte, und beträgt mehrere Volt. Wegen dieses Verhaltens ist es möglich, eine Mg-Elektrode zur Verwandlung von Wechselstrom in Gleichstrom zu gebrauchen.

Praktische Anwendung findet Mg als Lichtquelle in der Photographie; ferner in der Feuerwerkerei, beim toxikologischem Nachweis von Arsen an Stelle von Zink[25]), bei der Bestimmung von Nitrit und Nitrat im Gebrauchswasser, in der organischen Chemie als Reduktionsmittel und zum synthetischen Aufbau, speziell unter Anwendung der Grignardschen Reaktion.

Lösungstension. Das schon erwähnte Verhalten des Metalls gegen Salzlösungen, die Leichtlöslichkeit in Säuren, die Unangreifbarkeit vom kalten Wasser und alkalischen Lösungen, und die Ausscheidung der Schwermetalle läßt sich im großen und ganzen durch den Wert seiner elektrolytischen Lösungstension erklären. Während seine Affinität zum Elektron die der Schwermetalle bei weitem übertrifft, ist sie doch kleiner als die der Erdalkalimetalle und es vermag deswegen nicht wie diese kaltes Wasser zu zerlegen, wenn auch der Grund dafür wahrscheinlich vorwiegend in dem mechanischen Schutz liegt, den das im Vergleich zu den anderen Erdalkalihydroxyden viel schwerer lösliche $Mg(OH)_2$ ausübt. Das Bestreben des Magnesiums zur Ionenbildung wird zahlenmäßig durch den Potentialunterschied zwischen dem Metall und einer Normal-Mg-Ionenlösung ausgedrückt. Die absoluten Potentialunterschiede zwischen dem Metall in seinen Normalsalzlösungen (bezogen

auf Hg/HgCl/1nKCl = —0,560 Volt) betragen[26] $Mg/MgSO_4$ = 1,239, $Mg/MgCl_2$ = 1,231, $Mg/Mg(NO_3)_2$ = 1,060, $Mg/Mg(C_2H_3O_2)_2$ = 1,240 Volt.

Reduziert man die Werte auf normale Ionenkonzentration und bezieht man dieselben auf die normale Wasserstoffelektrode = 0, so wird für den Potentialunterschied bei Sulfat, Chlorid, Acetat 1,49 Volt, bei Nitrat 1,31 Volt erhalten. Der letztere Wert ist als der dem wahren elektrolytischen Potential $Mg/1nMg^{\cdot\cdot}$ nächstliegende zu betrachten, da allgemein die Nitrate in normaler Weise dissoziieren, während die anderen Salze sicherlich selbstkomplex sind; der Sinn des Unterschiedes liegt in der Tat in dem Sinne, als wenn jene Salze erheblich weniger an einfachen $Mg^{\cdot\cdot}$-Ionen enthielten. Wegen der H_2-Entwickelung beim Eintauchen des Metalls in den Lösungen ist der Wert etwas unsicher. Aus der Bildungswärme der gesättigten $MgCl_2$-Lösung unter der nur annähernd richtigen Annahme, daß die Wärmelösung ein Maß für die elektromotorische Kraft ist, berechnet[27] sich die elektrolytische Lösungstension gleich 2,54 Volt. Kommt der größere Wert dem Magnesium zu, so steht es sehr nahe an den Erdalkalimetallen; bei Annahme des kleineren Wertes nähert es sich dem Aluminium. Wird der unmittelbar gefundene Wert in die Nernstsche Gleichung für den Potentialunterschied eingesetzt, so berechnet sich die elektrolytische Tension ungefähr gleich H_2 vom Druck 10^{45} Atmosphären.

Ionenbildung. Die von Magnesium gelieferten Ionen sind farblos, zweiwertig und besitzen bitteren Geschmack. Ihrer Stellung nach in der Reihe der Ionen, nach dem Werte der Elektroaffinität angeordnet, also zwischen den Erdalkalimetallen einerseits und Aluminium andererseits, gehören die $Mg^{\cdot\cdot}$-Ionen nicht zu den allerstärksten. Der Wert der Elektroaffinität ist jedoch so groß, daß die Neigung zur Bildung von Komplexionen hinter derjenigen der zur selben Gruppe angehörenden Zn, Cd und Hg wesentlich zurücksteht. Es sind aber Zeichen dieser Komplexbildungstendenz vielfach vorhanden, wie z. B. in der großen Anzahl kristallwasserhaltigen Salze und Doppelsalze. Besonders mit den Alkalimetallen, mit Ammonium und organischen Derivaten[28] des letzten liefert Mg Doppelverbindungen. Wahrscheinlich bilden sich auch komplexe Metallammoniak-Ionen in Lösung und ein Ammoniakat $MgCl_2 \cdot 4NH_3$ läßt sich in festem Zustande durch Erhitzen von $MgCl_2$ in einer NH_3-Atmosphäre auf 1000° C und Verdichten der sich bildenden Dämpfe erhalten.[29] Die Eigenschaften der nicht zu verdünnten Mg-Salzlösungen, wie dieselben sich aus dem Leitvermögen, Gefrierpunktserniedrigung, Ionenüberführung usw. ergeben, lassen sich nur dadurch erklären, daß die Bildung von selbstkomplexen Ionen angenommen wird. Die Mg-Salze mehrwertiger organischer Säuren zeigen z. B. deutliche Abweichungen[30] von der Ostwaldschen Regel in der Zunahme der Leitfähigkeit mit der Verdünnung; der Wert der Überführungszahl für das $Mg^{\cdot\cdot}$-Ion in $MgSO_4$ und MCl_2 ändert sich ziemlich stark mit der Verdünnung; ferner weist der Einfluß, welcher von Mg-Salzen auf die Löslichkeit anderer Salze mit gleichem Anion ausgeübt wird[31], gleichfalls auf die Bildung von Komplexionen hin. Schon Hittorf[32] hat auf die starke Veränderung der Überführungszahlen der mehrwertigen Salze des Magnesiums mit der Verdünnung hingewiesen und die Meinung ausgesprochen, daß diese seinen Grund in chemischen Veränderungen der Konstitution der gelösten Elektrolyte habe. Nach Bredig[30] ist es wahrscheinlich, daß die Mg-Salze der mehrwertigen Säuren stufenweise dissoziieren. Bedeutet A das Radikal einer zweibasischen Säure, so hat man auf der ersten Stufe der Ionisierung

nebeneinander die vier Ionenarten $Mg^{\cdot\cdot}$, MgA_2'', $Mg_2A^{\cdot\cdot}$, A'' während bei der vollständigen zweiten Stufe der Ionisierung nur die Ionen $Mg^{\cdot\cdot}$ und A'' existieren würden. Wenngleich über die Natur solcher Lösungen wenig festgestellt worden ist, so findet doch in der Annahme, daß in den Lösungen solcher Mg-Salze eine erhebliche Menge nur erststufig ionisierter komplexer Ionen oder polymerisierter Molekeln vorhanden sind, das abnorme Verhalten eine mit allen bekannten Tatsachen gut vereinbare Erklärung. Die Komplexionen des Mg sind jedenfalls so weitgehend in ihre Komponenten dissoziiert, daß sie keine anomalen Reaktionen verursachen.

Die relative Wanderungsgeschwindigkeit der $Mg^{\cdot\cdot}$-Ionen, welche durch die Überführungszahl gegeben wird, ist sowohl durch direkte Messungen sowie nach der Hittorfschen Methode bestimmt worden. Durch indirekte Bestimmungen[33]) der Konzentrationsänderungen sind für die Überführungszahl des $Mg^{\cdot\cdot}$-Ions folgende Werte erhalten worden:

Grammäq. pro Liter	0,05	0,2	0,5	1,0
$^1/_2$ $MgCl_2$	0,37	0,32	0,31	0,29
$^1/_2$ $MgSO_4$	0,40	0,34	0,30	0,26.

Die sich aus direkten Messungen[34]) ergebenden Zahlen sind:

Grammäq. pro Liter	0,5	1,0	2,0
$^1/_2$ $MgCl_2$	0,315	0,303	
$^1/_2$ $MgSO_4$	0,320	0,302	0,283.

Die Abnahme der Überführungszahl bei zunehmender Konzentration entspricht wohl der zunehmenden Bildung von Komplexionen[35]) und diese vermögen speziell bei der Hittorfschen Methode einen enormen Einfluß auf den Wert der Überführung auszuüben. Der Einfluß solcher Komplexionen auf die Ergebnisse der direkten Methode ist nicht bekannt, doch ist er wohl kleiner als bei der andern.

Die elektrische Leitfähigkeit der verschiedenen Salze wird bei Besprechung dieser später angeführt. Entsprechend der Zweiwertigkeit des Magnesiums sind die Salze selbst bei sehr großen Verdünnungen nicht vollständtg dissoziiert und der maximale Wert der Leitfähigkeit läßt sich nur durch Extrapolation erhalten. In Anbetracht dieser Tatsache sowie der Inkonstanz der Überführungzahl läßt sich eine Zahl, welche mit einigem Recht als Maß der Beweglichkeit des $Mg^{\cdot\cdot}$ Ions gelten kann, nur durch Extrapolation gewinnen. Bei unendlicher Verdünnung und 18° C ergibt sich aus dem Chlorid der Wert 49, aus dem Sulfat 48.

Die Magnesiumsalze starker Säuren sind in ihren Lösungen nur sehr wenig hydrolytisch[36]) zerfallen, so daß sie neutral reagieren. Auch daraus geht hervor, daß die Magnesia eine ziemlich starke Base ist.

Analytisches Verhalten und Ionenreaktionen. Trifft das $Mg^{\cdot\cdot}$ Ion in wässriger Lösung mit gewissen Anionen, z. B. F', OH', C_2O_4'', HPO_4'', PO_4''' und CO_3'' zusammen, so entsteht ein wenig löslicher Niederschlag; das Produkt der Konzentration der genannten Ionen mit der des $Mg^{\cdot\cdot}$ hat im Maximo nur einen kleinen Wert und beim Erreichen dieses Wertes tritt Fällung ein. Kommt $Mg^{\cdot\cdot}$ Ion gleichzeitig mit $NH_4^{\cdot}$ und PO_4'''- bez. AsO_4'''-Ionen zusammen, so fällt das wenig lösliche Magnesiumammoniumphosphat bez. -arsenat aus.

Folgende Tabelle[33]) enthält die Löslichkeitswerte für die wichtigsten Mg-

Salze bei 18⁰ im Molen pro Liter; darin werden die Salze nach der Größenordnung der Löslichkeit geordnet.

	Mol/Lit.		Mol/Lit.		Mol/Lit.
$MgCl_2 . 6H_2O$	5,1	$MgSO_4 . 7H_2O$	2,8	$MgC_2O_4 . 2H_2O$	$1,2 . 10^{-3}$
$Mg(ClO_3)_2 . 6H_2O$	4,7	$Mg(BrO_3)_2 . 6H_2O$	1,5	$Mg_3(PO_4)_2 . 7H_2O$	$8 . 10^{-4}$
$MgBr_2 . 6H_2O$	4,6	$Mg(JO_3)_2 . 4H_2O$	$2,6 . 10^{-1}$	$MgNH_4PO_4 . 6H_2O$ (15⁰)	$5,5 . 10^{-4}$
$MgCrO_4 . 7H_2O$	4,3	$MgHPO_4 . 14H_2O$	$2,6 . 10^{-2}$	$Mg(OH)_2$	$2,0 . 10^{-4}$
$MgJ_2 . 8H_2O$	4,1	$MgCO_3 . 3H_2O$	$9,3 . 10^{-3}$		
$Mg(NO_3)_2 . 6H_2O$	4,0	MgF_2	$1,3 . 10^{-3}$		

Spezifische Leitfähigkeit von gesättigten Lösungen 18⁰ [36a])

	$\varkappa . 10^6$		$\varkappa . 10^6$
$MgCO_3 . 3H_2O$	794	MgF_2	224
$MgC_2O_4 . 2H_2O$*)	200	$Mg(OH)_2$	ca. 70

*) Kohlrausch und Mylius haben bei Übersättigung bis 0,1 Mol/Lit. Leitfähigkeit gemessen.

In dieser Tabelle kommt das Wesentliche für den analytischen Nachweis und quantitative Bestimmung des Magnesiums zum Ausdruck. Auf Zusatz von Alkali- oder Erdalkalihydroxyd, also OH′-Lösungen, wird das Magnesium fast vollständig als $Mg(OH)_2$ ausgefällt. Wird dagegen Ammoniaklösung hinzugefügt, so ist die Fällung sehr unvollständig, nimmt aber auf vermehrten Ammoniakzusatz deutlich zu. Bei Gegenwart von Ammoniumsalzen tritt gewöhnlich überhaupt keine Fällung ein, aber selbst in Lösungen, welche beträchtliche Mengen Ammoniumsalz enthalten, und die beim Zusatz von wenig Ammoniak klar bleiben, kann häufig durch genügende Ammoniakzugabe ein Niederschlag erzeugt werden. Diese Verhältnisse werden durch die schwache OH′-Konzentration des Ammoniaks und ihre Zurückdrängung durch Zusatz von gleichionigen Ammoniumsalzen erklärt. Gibt man Ammoniak zu einer Magnesiumsalzlösung, so wird die Fällung von $Mg(OH)_2$ von dem Produkt der Mg·· und OH′-Konzentration in der zunächst entstehenden Lösung abhängen. Bei einer gewissen Mg··-Konzentration muß die OH′-Konzentration einen gewissen Betrag erreichen, bevor Fällung eintritt. Die OH′-Konzentration ist aber unter sonst gleichen Verhältnissen um so geringer, je mehr NH_4·-Ionen zugegen sind, und es ist also möglich durch Zusatz von Ammoniumsalz die Dissoziation des schwachen Ammoniaks derart zu vermindern, daß die Menge der freien OH′-Ionen nicht mehr genügt, um $Mg(OH)_2$ auszuscheiden. Unter gewissen vereinfachenden Annahmen (Setzen der Am·- und Mg··-Konzentration gleich derjenigen der Salze und Vernachlässigen der dissoziierten Ammoniakmenge neben der undissoziierten) läßt sich das Gleichgewicht in ammoniakalischen Mg-Salzlösungen in einfacher Weise mathematisch behandeln.[37])

Für das Gleichgewicht des Ammoniaks mit NH_4· und OH′ gilt

$$NH_4^{\cdot} \times OH' = k . NH_3 \qquad (1)$$

Für das Gleichgewicht zwischen $Mg(OH)_2$ und irgendeiner daran gesättigten Lösung gilt

$$Mg^{\cdot\cdot} \times (OH')^2 = K \qquad (2)$$

Bezeichnet nun C die Konzentration von $Mg(OH)_2$ in einer daran gesättigten reinwässrigen Lösung, so ist bei sogut wie vollständiger Dissoziation auch C die Konzentration der Mg··-Ionen und 2 C diejenige der OH′-Ionen. Es muß nun das Ionenprodukt den gleichen Wert wie vorher haben, also

$$C \times (2\,C)^2 = K \qquad (3)$$

Aus (2) und (3) folgt $Mg^{\cdot\cdot} \times (OH')^2 = 4\,C^3$ (4)

und durch Elimination von OH′ zwischen (1) und (4) und Auflösung in bezug auf C erhält man

$$C = \sqrt[3]{Mg^{\cdot\cdot} \times \left(\frac{k \cdot NH_3}{2NH_4^{\cdot}}\right)^2}$$

eine Gleichung, welche die Konzentration von Magnesiumsalz, Ammoniumsalz und Ammoniak mit der Löslichkeit von $Mg(OH)_2$ in reinem Wasser verbindet.

In folgender Tabelle werden Zahlen von Lovén angeführt, welche die Konstanz von C erweisen. Die Lovénsche Arbeitsmethode bestand im Zusammenbringen von Mg-Salzlösungen und Ammoniak von wechselnden Konzentrationen. Unter $Mg^{\cdot\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$ resp. NH_3 steht die Konzentration von Magnesiumchlorid, Ammoniumchlorid und freiem Ammoniak in Molen pro Liter.

	$Mg^{\cdot\cdot}$	$NH_4^{\cdot}$	NH_3	$C \times 10_4$
	0,03762	0,00655	0,0189	3,46
	0,03746	0,00615	0,0193	3,65
	0,02336	0,0095	0,0414	3,89
Temp. 10°	0,0219	0,0115	0,0394	3,26
	0,01865	0,0479	0,2209	3,74
	0,00849	0,0101	0,0662	3,64
	0,008415	0,0105	0,0658	3,52

Bei höheren Konzentrationen treten Abweichungen auf, welche wohl durch die nur annähernde Gültigkeit der gemachten Annahmen hauptsächlich bedingt werden. Es ist auch möglich, daß in solchen Lösungen die Bildung von Metallammoniakionen bereits eine Rolle spielt. Bei der Untersuchung des Gleichgewichts $HgCl_2 + 2NH_4OH \rightleftarrows Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl$ durch Zusammenbringen von $Mg(OH)_2$ mit NH_4Cl-Lösungen sind ebenfalls Resultate im Einklang mit obiger Theorie erhalten worden.[38])

Treten $Mg^{\cdot\cdot}$ und SH'-Ionen, wie beim Zusatz einer Alkalisulfidlösung, zusammen, so wird $Mg(OH)_2$ gefällt. Der Grund dafür ist in der Hydrolyse der Sulfide zu suchen, indem durch die Umsetzung $SH' + H_2O \rightleftarrows H_2S + OH'$ in wässrigen Sulfidlösungen stets OH'-Ionen vorhanden sind, die wegen der Schwerlöslichkeit des Hydroxyds die Fällung hervorrufen. Beim Zusammentreten mit CO_3''-Ionen (Zusatz von Alkalicarbonat) wird aus analogem Grunde nicht nur Carbonat, sondern ein Gemisch von Carbonat und Hydroxyd gefällt. Bei Gegenwart von Ammoniumsalzen bleibt diese Fällung aus, da infolge der verstärkten Hydrolyse nicht genügend CO_3''-Ionen für die Fällung des ziemlich löslichen $MgCO_3$ (s. Tab. vor. S.) vorhanden bleiben. Diesen Angaben gemäß wird Magnesium bei der Analyse durch die Gruppenreagentien nicht gefällt, sondern findet sich am Schluß mit den Alkalimetallen in Lösung. Aus der ammoniakalischen Lösung aber scheidet es sich auf Zusatz von Alkaliphosphat als schwerlösliches Magnesiumammoniumphosphat aus. Auf trocknem Wege läßt sich das Magnesium durch die Bildung einer rosenrot gefärbten Masse, falls die Salze stark geglüht werden und der Rückstand nach Befeuchten mit Kobaltlösung vor dem Lötrohr erhitzt wird, nachweisen.

Zum Zwecke der quantitativen Bestimmung und zur Trennung von den Alkalimetallen wird Magnesium fast immer als $NH_4MgPO_4 \cdot 6\,H_2O$ gefällt. Die Lösung wird mit Ammoniumsalz und Ammoniak versetzt und darauf unter heftigem Umrühren mit Natriumphosphat gefällt. Der Niederschlag soll etwa zwölf Stunden in Berührung mit der Lösung stehen, damit vollständige Fällung gesichert wird, — vermutlich hält sich sonst ein merklicher Teil durch Übersättigung in Lösung oder seine Löslichkeit sinkt infolge Zunahme der

Kristallkorngröße — darnach wird abfiltriert und mit Ammoniakwasser ausgewaschen. Im wässrigen Ammoniak ist nämlich der Niederschlag weniger löslich wie in reinem Wasser, was sich nach bekannten Prinzipien durch das Vorhandensein des gemeinsamen Ions $NH_4^{\cdot}$ und Verminderung der Hydrolyse erklären läßt. Der Niederschlag wird bei 100° C getrocknet und durch Erhitzen im Platintiegel in das zum Wägen geeignete Pyrophosphat verwandelt.

Eine weitere Methode zum Trennen des Magnesiums von den Alkalimetallen besteht im Fällen desselben als $Mg(OH)_2$ durch Kalk, Baryt oder Quecksilberoxyd. Bei diesen Methoden geht aber ein wenig Magnesium verloren; am genauesten ist der Gebrauch von Quecksilberoxyd. Die Lösung darf nur Cl'-Ionen enthalten und $NH_4^{\cdot}$ muß durch Abdampfen und Glühen entfernt werden. Die Theorie (Abegg) der Methode ist von Interesse, da hier scheinbar ein Oxyd von größerem Löslichkeitsprodukt, das $Mg(OH)_2$, durch ein solches, HgO, von viel kleinerem ausgefällt wird. Die Fällung wird jedoch dadurch herbeigeführt, daß $HgCl_2$ sehr wenig dissoziiert ist, denn es bestehen die Gleichgewichte:

$$1)\ (Hg^{\cdot\cdot}) \cdot (OH')^2 = L_{Hg}$$
$$2)\ (Mg^{\cdot\cdot}) \cdot (OH')^2 < L_{Mg},$$

wo L_{Hg} das Löslichkeitsprodukt des HgO ist ($1{,}5 \cdot 10^{-26}$), und L_{Mg} das Löslichkeitsprodukt (ca. $1{,}7 \cdot 10^{-10}$) des $Mg(OH)_2$.

Aus 1) und 2) folgt nun, daß $(Mg^{\cdot\cdot}) < \frac{L_{Mg}}{L_{Hg}} \cdot (Hg^{\cdot\cdot})$, d. h. beim Ausscheiden von $Mg(OH)_2$ die Konzentration der $Mg^{\cdot\cdot}$-Ionen = ca. 10^{16} mal der Konzentration der $Hg^{\cdot\cdot}$-Ionen. Diese letztere wird jedoch in Cl'-haltigen Lösungen wegen geringer Dissoziation und Komplexbildung so ungeheuer klein, daß in der Tat die in der Lösung verbleibende Konzentration $(Mg^{\cdot\cdot})$ gering genug ist, um eine praktisch quantitative Ausfällung zu bedingen. Aus dieser Überlegung ersieht man daher auch die Notwendigkeit des Vorhandenseins von viel Cl', wodurch die $Hg^{\cdot\cdot}$-Konzentration zurückgedrängt werden muß. Die quantitative Prüfung dieser Verhältnisse steht noch aus, obgleich man auch über den Zusammenhang der Konzentrationen von $Hg^{\cdot\cdot}$ und Cl' (s. unter $HgCl_2$) Bescheid weiß.

Die Salzsäurelösung des Rückstandes digeriert man unter Umrühren mit feuchtem Quecksilberoxyd etwa eine Stunde; darauf wird zum Trocknen eingedampft und zum Entfernen des Quecksilberchlorids geglüht. Durch Behandlung mit Wasser entfernt man die Alkalichloride und nach dem Trocknen wird der Rückstand geglüht und als Magnesiumoxyd gewogen.

Die Trennung des Chlormagnesiums von den Alkalichloriden läßt sich ferner mittels Amylalkohol quantitativ ausführen.

Als Ammonium-Doppelcarbonat $(NH_4)_2CO_3 \cdot MgCO_3 \cdot 4H_2O$ kann das Magnesium auch fast vollständig ausgefällt[39]) werden. Dazu wird die neutrale Lösung mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Da der Niederschlag in reinem Wasser unter Spaltung sich auflöst, wird dasselbe mit einer Lösung seiner Spaltungsprodukte Ammoniak und Am_2CO_3 gewaschen; darauf erhitzt man das Doppelsalz und wägt als Oxyd. Enthält die Lösung Kalium, so geht dies zum Teil auch in den Niederschlag über, infolge der Bildung eines ähnlichen Kaliumdoppelsalzes, und das Oxyd muß daher mit Wasser behandelt werden, um vorhandenes K_2CO_3 zu entfernen.

Magnesium läßt sich ferner vollständig als $Mg(OH)_2$ niederschlagen bei

Anwendung einer wässrigen Lösung von gewissen organischen Basen, wie Dimethylamin oder Guanidin[40]) als Fällungsmittel, die stärker als Ammoniak dissoziieren und daher auch bei Anwesenheit ihrer Salze noch genügend OH-Ionen produzieren können.

Beziehungen zu anderen Elementen. Im allgemeinen entspricht das chemische Verhalten sowie die Summe der physikalischen Eigenschaften des Magnesiums der Stellung, welche es in der periodischen Anordnung der Elemente einnimmt. Als zweites Glied der zweiten Gruppe kommt beim Magnesium eine doppelte Analogie deutlich zum Vorschein; einerseits tritt es in mancher Beziehung an die Seite der Erdalkalimetalle Ca, Sr und Ba, andererseits zeigt es sich den Elementen der zweiten Subgruppe Zn, Cd und Hg ähnlich, und von allen Elementen dürfte es wohl in seinem analytischen Verhalten und den Löslichkeitsverhältnissen seiner Salze dem Zink am nächsten stehen. Wenn man die Reihe Ba, Sr, Ca, Mg nach abnehmendem Atomgewicht in Betracht zieht, so zeigt sich, entsprechend dem abnehmend positiven Charakter, wie derselbe in der Elektroaffinität zum Ausdruck kommt, eine stufenweise Abänderung mancher Eigenschaften der Elemente sowie deren Verbindungen. Die Luftbeständigkeit der Metalle und die Löslichkeit der Sulfate nimmt zu, das Wasserzersetzungsvermögen der Metalle, die Feuerbeständigkeit der Carbonate und die Löslichkeit der Hydroxyde nimmt ab. Vergleicht man das Magnesium mit den Gliedern der zweiten Nebengruppe, so findet man ebenfalls, entsprechend der abnehmenden Elektroaffinität nach der Reihe Mg, Zn, Cd, Hg, eine stufenweise Änderung in mancher Beziehung. Mit dem benachbarten Zink ist es gewiß eng verwandt, dasselbe drückt sich vielfach in der Isomorphie entsprechender Salze und Doppelverbindungen und ihrer gleichen Hydratisierungsstufe aus.

Es ist ein vereinfachender Umstand bei Betrachtung der Magnesium-Verbindungen, daß man nur mit einer einzelnen Wertigkeitsstufe zu tun hat. In den einfachen Verbindungen treten nur die zwei positiven Normalvalenzen in Wirkung; bei den vielen Doppelsalzen dagegen machen sich vielleicht Kontravalenzen geltend.

Magnesiumwasserstoff? Für die Existenz einer Verbindung von Magnesium und Wasserstoff läßt sich nur die Beobachtung[41]) anführen, daß beim Erhitzen eines Gemenges von Magnesiumoxyd und Magnesiumpulver in einer Wasserstoffatmosphäre Gasabsorption stattfindet. Die entstehende hellfarbige Masse entwickelt unangenehm riechenden Wasserstoff auf Zusatz von Wasser, und beim Glühen bildet sich eine Wasserstoffflamme.

Magnesiumalkylverbindungen.[42]) Dagegen sind die Verbindungen von Magnesium mit organischen Radikalen wohlbekannt. Von solchen sind nicht nur die Magnesiumalkyle $Mg(CH_3)_2$, $Mg(C_2H_5)_2$ usw., sondern auch aromatische Derivate, wie Magnesiumdiphenyl $Mg(C_6H_5)_2$, dargestellt worden. Ferner sind Verbindungen, in denen das Metall zugleich an einen Kohlenwasserstoffrest und einem Halogenatom gebunden wird, wie MgC_2H_5I, MgC_6H_5Br, erhalten worden.

Magnesiumdimethyl $Mg(CH_3)_2$, sowie die analogen $Mg(C_2H_5)_2$, $Mg(C_3H_7)_2$ lassen sich durch Erhitzen von Mg-Feile mit den entsprechenden Quecksilberverbindungen im luftfreien verschlossenen Rohre erhalten. Auch durch unmittelbare Einwirkung des Metalls auf Äthyl bez. Propyljodid bei erhöhter Temperatur im zugeschmolzenen Rohre entstehen die Diäthyl- bez. Dipropyl-Magnesiumverbindungen. Unter denselben Umständen verhält sich

das Methyljodid äußerst indifferent dem Magnesium gegenüber. Die Einwirkung des Metalls auf die Jodderivate wird bedeutend erleichtert durch Zusatz von Essigäther oder bei Anwendung von Mg-Amalgam an Stelle von reinem Metall. Die so entstehenden Mg-Alkyle sind merkwürdigerweise feste, nicht flüssige Substanzen.

Magnesiumdiphenyl[43]) wird durch Erwärmen von Mg-Feilspänen mit Quecksilberdiphenyl erhalten; bei 200° tritt vollständiger Umsatz ein, dessen Ergebnis eine voluminöse weiße Masse ist.

Diese Organomagnesium-Verbindungen stehen in ihren physikalischen Eigenschaften einander sehr nahe und sind durch ihre Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet. An der Luft sind sie selbstentzündlich und werden von Wasser unter Bildung von Kohlenwasserstoffen lebhaft zersetzt, so daß das organische Radikal hier den negativen Teil der Verbindung darstellt:

$$Mg(C_2H_5)_2 + 2H_2O = Mg(OH)_2 + 2C_2H_6$$
$$Mg(C_6H_5)_2 + 2H_2O = Mg(OH)_2 + 2C_6H_6.$$

Sie unterscheiden sich von den entsprechenden Zink- und Quecksilber-Verbindungen durch ihre Unschmelzbarkeit und Nichtflüchtigkeit und durch ihre Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Die schon erwähnten Magnesiumalkylhaloide[44]) bez. Magnesiumarylhaloide entstehen bei weniger vollständiger Umsetzung durch Einwirkung von Mg-Pulver auf die organischen Haloidverbindungen in ätherischer Lösung:

$$Mg + C_2H_5J = Mg\begin{matrix}<C_2H_5\\ \;\;J\end{matrix}.$$

Sie sind in Äther leicht löslich und daraus lassen sich kristallisierte Verbindungen vom Typus $RMgX \cdot (C_2H_5)_2O$ erhalten. Die in Lösung befindlichen Magnesiumalkyl (aryl) -haloide sind sehr reaktionsfähig[44]) und werden jetzt vielfach zum synthetischen Aufbau angewendet. Ihre größere Reaktionsfähigkeit im Vergleich mit den entsprechenden Zn-Verbindungen ist wohl auf den mehr ausgeprägten elektropositiven Charakter des Mg zurückzuführen.

Durch Wasser werden sie unter Bildung von Kohlenwasserstoffen zersetzt wie z. B. $2MgCH_3J + 2H_2O = 2CH_4 + MgJ_2 + Mg(OH)_2$. Kohlensäure reagiert darauf und die entstehenden Verbindungen liefern bei der Behandlung mitt Wasser, Fett- bez. aromatische Säuren:

$$2MgC_6H_5J + 2H_2O + 2CO_2 = Mg(C_6H_5CO_2)_2 + MgJ_2 + 2H_2O$$
$$2MgC_2H_5J + 2H_2O + 2CO_2 = Mg(C_2H_5CO_2)_2 + MgJ_2 + 2H_2O.$$

Auf Aldehyde, Ketone, Ester und Säurechloride wirken sie ein, und die dadurch entstehenden Produkte werden von Wasser unter Bildung von sekundären oder tertiären Alkoholen bez. Ketonen zersetzt. Wichtig für das präparative Arbeiten sind die bei Anwendung dieser Grignardschen Reaktion sehr gut ausfallenden Ausbeuten.

Magnesiumfluorid MgF_2, spez. Gew. 2,472, unterscheidet sich von den anderen Haloidverbindungen des Magnesiums durch seine Schwerlöslichkeit. Es zeigt sich also ein ähnliches Verhältnis wie bei den Haloiden von Ca, Sr und Ba. Man erhält das Fluormagnesium, wenn Magnesiumoxyd mit Fluorwasserstoffsäure behandelt wird oder durch Fällung einer Mg-Lösung mit Alkalifluorid. Zusammentreten von $Mg^{\cdot\cdot}$ und F'-Ionen ist damit die Bedingung für seine Entstehung. Es ist in reinem Wasser nur sehr wenig löslich, nach Kohlrausch[44a]) bei 18° 1,4 Millimol = 7,6 mg/Liter, in ammoniakhaltigem löst es sich leichter auf. Bei starkem Erhitzen schmilzt es und kristallisiert beim Erstarren. Mit Natriumchlorid umgeschmolzen, wird es in Form kleiner tetragonaler Kristalle er-

halten[45]), welche dem natürlich vorkommenden Sellaït sehr ähnlich sind. Die kristallinische Modifikation wird von den meisten Säuren, Schwefelsäure ausgenommen, nur schwer angegriffen. Dieses Verhalten erinnert an das des Fluorcalciums und auch in anderer Beziehung tritt die Ähnlichkeit zutage. Das kristallisierte MgF_2 zeigt nämlich beim Erhitzen die Erscheinung der Fluoreszierens und besitzt außerdem violette Phosphoreszenz nach starker Beleuchtung.

Mit anderen Fluoriden bildet es eine Reihe Doppelverbindungen, in denen es als Neutralteil eines Komplexes zu betrachten ist; diejenigen mit den Alkalimetallen sind vom Typus $MF \cdot MgF_2$ und $2MF \cdot MgF_2$. Wird gebrannte Magnesia in kleinen Portionen in geschmolzenes Fluorkalium eingetragen, so bleibt nach dem Abkühlen und Behandeln mit Wasser die Verbindung $KF \cdot MgF_2$[46]) in quadratischen Prismen zurück. Das zweite Kaliumsalz entsteht auf ähnliche Weise. Die Natriumverbindung[47]) entsteht beim Kochen von Magnesia mit Natriumfluoridlösung sowie beim Schmelzen von $MgCl_2$ mit überschüssigem NaF und NaCl.[48])

Magnesiumchlorid $MgCl_2$ tritt als Bischoffit im Staßfurter Lager auf. Die wasserfreie Verbindung entsteht unmittelbar aus den Elementen, wenn das Metall im Chlorstrom erhitzt wird. Ebenso wirkt Chlor auf das stark geglühte Oxyd[49]), viel leichter aber, wenn dasselbe mit Kohle innig gemischt wird.[50]) Eine zur Darstellung bequemere Methode besteht darin, daß man das Ammoniummagnesiumchlorid $NH_4Cl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ zuerst darstellt und dieses erhitzt[51]); dabei entweicht das Wasser und bei höherer Temperatur das Chlorammonium, und wasserfreie $MgCl_2$ bleibt zurück. Es bildet glänzende Kristallblätter, Schm.-Pkt 708°, spez. Gew. 2,177, welche beim Erhitzen an der Luft Zersetzung erleiden. Dieser Zerfall ist auf die Wirkung des in der Luft vorhandenen Wasserdampfes zurückzuführen, im Grenzfalle nach der Gleichung einwirkt:

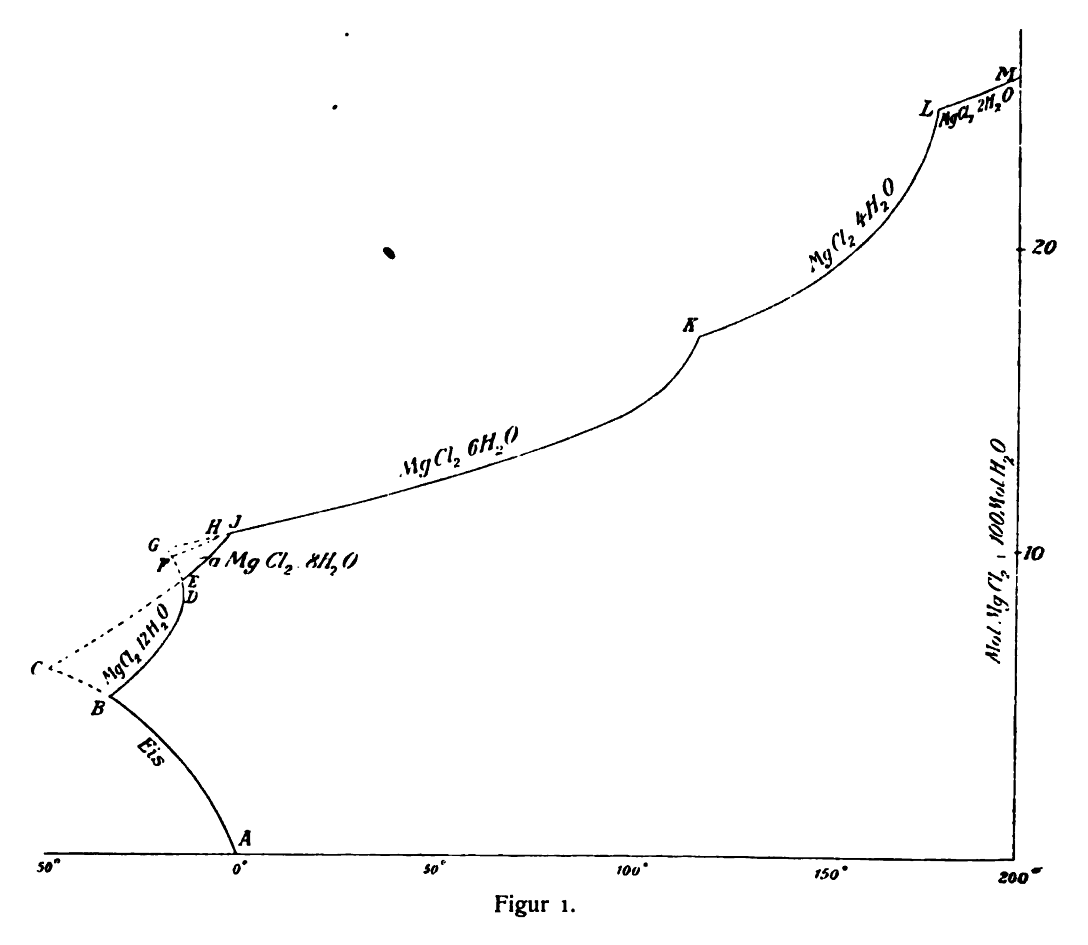
$$MgCl_2 + H_2O = MgO + 2HCl.$$

In trockener Luft erleidet es selbst bei Rotglut keine Zersetzung und das Chlorid kann im Wasserstoffstrome destilliert werden. Auf der eben erwähnten Wirkung des Wasserdampfes auf das erhitzte Chlormagnesium beruht die zur Darstellung der Salzsäure technisch verwertete Methode.[52]) In Wasser löst es sich unter großer Wärmeentwicklung auf. Daß diese von einer Hydratation herrührt, beweist die Existenz der kristallisierten Hydrate. Die Löslichkeit in Essigäther und Amylalkohol ist für die Elektroaffinität des Mg charakteristisch (vgl. die Gruppenübersicht. S. 3.)

Aus einer Chlormagnesium-Lösung kristallisiert das Salz gewöhnlich als Hexahydrat $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$. In der Technik wird es durch Eindampfen der bei der Fabrikation des Chlorkaliums aus dem Staßfurter Carnallit erhaltenen Mutterlaugen gewonnen (siehe unter Carnallit). Die an $MgCl_2$ reiche Lauge wird eingeengt und beim Kristallisieren scheidet sich $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ aus. Als Nebenprodukt bei der Chlorfabrikation tritt es auf, wenn die durch Einwirkung von Salzsäure auf Pyrolusit entstehende Lösung nach dem Weldonschen Verfahren mit Magnesia anstatt Kalk behandelt wird.[53]) Nach Entfernung des durch vorangehende Oxydation erhaltenen Weldonschlammes bleibt eine an $MgCl_2$ reiche Lauge zurück. Ferner, wenn bei der Sodafabrikation nach dem Solvayverfahren, zur Vertreibung des Ammoniaks Magnesia verwendet wird, tritt es ebenfalls als Nebenprodukt auf. Das $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ bildet zerfließliche Kristalle des monoklinen Systems. Sie schmecken bitter. Spez. Gew. = 1,56. Durch Erhitzen kann das Wasser nicht vollständig ohne gleichzeitige Hydrolyse entfernt werden, da schon bei Temperaturen, welche nur wenig über 100° liegen, bedeutende Mengen Salzsäure entweichen.

Außer dem Hexahydrat sind mehrere kristallwasserhaltige Formen des Chlormagnesiums bekannt. Unter Anwendung der neueren Arbeitsmethoden sind diese einer systematischen Untersuchung[54]) unterzogen worden, wodurch die zwischen den verschiedenen Hydraten bestehenden Beziehungen sehr klar ans Licht treten.

Oberhalb 0^0 C sind die Hydrate $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$, $MgCl_2 \cdot 4\,H_2O$ und $MgCl_2 \cdot 2\,H_2O$ existenzfähig. Beim Erhitzen des ersten tritt bei etwa 117^0 eine fast vollständige Schmelzung ein, indem $MgCl_2 \cdot 4\,H_2O$ und eine daran gesättigte Lösung entsteht. Diese Umwandlung wird durch die Gleichung



Figur 1.

$MgCl_2 \cdot 6\,H_2O \rightleftarrows 0{,}083\ MgCl_2 \cdot 4\,H_2O + 0{,}917\ (MgCl_2,\ 6 \cdot 18\,H_2O)$ zum Ausdruck gebracht, worin der in ( ) stehende Ausdruck die Lösung bedeutet. Die Umwandlungstemperatur läßt sich sehr genau nach der Gefriermethode bestimmen und ergibt $116{,}67^0$ C. Gerade wie ein einfacher Schmelzpunkt wird die Temperatur durch fremde der Lösung zugesetzte Substanzen erniedrigt und zwar beträgt die auf 100 g Lösung bezogene molekulare Erniedrigung 76.[55])

Zwischen 117^0 und 182^0 ist $MgCl_2 \cdot 4\,H_2O$ die in Berührung mit Lösung

beständige Form des Chlormagnesiums. Bei letztgenannter Temperatur tritt wiederum eine Schmelzung ein und aus dem Tetrahydrat bildet sich $MgCl_2 \cdot 2H_2O$; dabei entweichen aber bedeutende Mengen von Salzsäure. Um das Tetrahydrat zu gewinnen, empfiehlt es sich, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ zu schmelzen und die Schmelze durch einen Luftstrom bei etwa 130° teilweise zu entwässern, bis etwa eine Zusammensetzung $MgCl_2 \cdot 5H_2O$ erreicht wird; langsames Abkühlen bis oberhalb 117° und Abfließenlassen der Mutterlauge bei allmählich bis 150° ansteigender Temperatur gibt dann ein gut kristallisiertes Produkt. Das Dihydrat wird erhalten, wenn ein HCl-Strom durch eine erwärmte konzentrierte $MgCl_2$-Lösung geleitet wird[56]) oder man führt trockene Salzsäure über das auf 140° erhitzte $MgCl_2 \cdot 4H_2O$.

Unterhalb 0° C scheiden sich aus $MgCl_2$-Lösung je nach den Bedingungen die Hydrate $MgCl_2 \cdot 12H_2O$, $\alpha MgCl_2 \cdot 8H_2O$ und $\beta MgCl_2 \cdot 8H_2O$ ab.[54]) Ansteigend von der kryohydratischen Temperatur (— 33,6°), bei welcher $MgCl_2$-Lösung vollständig zu Eis und $MgCl_2 \cdot 12H_2O$ erstarrt, bis — 16,8°, ist das $MgCl_2 \cdot 12H_2O$ die in Berührung mit Lösung beständige Form. Bei letzterer Temperatur verwandelt es sich in das α-Oktohydrat, welches bei noch höherer Temperatur (— 3,4°) in $MgCl_2$ $6H_2O$ übergeht. Das $\beta MgCl_2 \cdot 8H_2O$ stellt bei allen Temperaturen eine labile Modifikation dar und läßt sich nur aus Lösungen erhalten, die in bezug auf ein anderes Hydrat übersättigt sind.

Nebenstehende Figur bringt die eben besprochenen Verhältnisse zum Ausdruck; sie gibt gleichzeitig die Bedingungen für die Existenz der verschiedenen Hydrate neben Lösung an, indem die Zusammensetzung der gesättigten Lösung (Mole $MgCl_2$ auf 100 Mole H_2O) an der Ordinate aufgetragen wird. Die Kurve AB stellt die Gefrierpunktskurve von Wasser bei ansteigendem $MgCl_2$-Gehalt dar, die Kurven BE, EJ, JK, KL und LM die Löslichkeitskurven von $MgCl_2 \cdot 12H_2O$, $\alpha MgCl_2 \cdot 8H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $MgCl_2$ $4H_2O$ resp. $MgCl_2 \cdot 2H_2O$. Die Punkte B, E, J, K und L geben die Bedingungen für die Existenz von Eis und Salzhydrat, resp. zwei Salzhydraten neben Lösung an. Dasselbe gilt für die Punkte C, G, F und H, nur sind die diesbezüglichen Systeme labil. D ist der Schmelzpunkt des Dodekahydrats. Folgende Zahlen drücken die Löslichkeitswerte aus; sie stellen die Anzahl Mole H_2O pro Mol $MgCl_2$ dar.[54])

$MgCl_2 \cdot 12H_2O$	— 33,6° (B)	— 22,4°	— 18,8°		— 16,4° (D)	— 16,8° (E)
	20,3	15,6	14,0		12,0	11,43
$\alpha MgCl_2 \cdot 8H_2O$	— 16,8° (E)	— 3,4° (J)	$\beta MgCl_2$ $8H_2O$		— 17,4 (F)	— 9,6 (H)
	11,43	10,1			11,1	10,3
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	— 19,4°	0°	22°	62°	79,7°	116,67° (K)
	10,6	10,0	9,6	8,64	8,1	6,18
$MgCl_2 \cdot 4H_2O$	152,6°	181,5° (L)	$MgCl_2 . 2H_2O$		186°	
	5,5	4,2			4,15	

Leitfähigkeit von $MgCl_2$-Lösungen.[33]) Die spez. Leitf. zeigt in konz. Lösungen ein Maximum:

	Gewichtsprozent.	5	10	20	30	34	
18° C	spez. Leitf. $10^4 \varkappa =$	683	1128	1402	1061	768	
	Äq. Leitf. $\Lambda =$	62,4	49,5	28,37	13,18	8,14	
25° C	Liter pro Grammäquiv.	32	54	128	256	512	1024
	Äq. Leitf. Λ	108,2	113,5	118,0	121,6	124,6	127,4

Innere Reibung 25°	1	0,5	0,25	0,125	normal
(Wasser = 1)[101])	1,2015	1,0940	1,0445	1,0206	

Gefrierpunkte[56a])

0,0508	0,1525	0,2541	0,5082	0,6099 normal
$-0,280^0$	$-0,771^0$	$-1,335^0$	$-2,762^0$	$-3,472^0$

Thermochemisches.

$$Mg + Cl_2 = MgCl_2 + 151000 \text{ cal.}$$
$$MgCl_2 + 6H_2O = MgCl_4 \cdot 6H_2O + 32970 \text{ cal.}$$
$$\text{Lösungswärme } MgCl_2 \cdot 6H_2O = + 2937 \text{ cal.}$$

Carnallit $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Mit anderen Metallen liefert Magnesium eine Reihe zum Teil sehr wichtiger Doppelchloride. Ein solches ist der von Rose[57]) nach von Carnall benannte Carnallit, welcher den Hauptbestandteil der Abraumsalze des Staßfurter Lagers bildet. In reinem Zustande bildet er farblose, an der Luft zerfließliche, rhombische Kristalle, spez. Gew. 1,16. Das Mineral wird aber gewöhnlich durch einen Eisengehalt rötlich gefärbt und das Kalium wird auch zu kleinem Teile durch andere Alkalimetalle (Natrium) ersetzt.

In Berührung mit wenig Wasser wird der Carnallit teilweise zerlegt, indem unter Abscheidung von KCl eine Anhäufung von $MgCl_2$ in der Lösung vor sich geht, bis dieselbe bei z. B. 25° C. einer Zusammensetzung $100 H_2O$ $7 \cdot 27 MgCl_2$ $1 \cdot 15 KCl$ entspricht.[58]) Dieser Zerfall wird demnach quantitativ durch folgende Gleichung zum Ausdruck gebracht

$$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O + 7 \cdot 8H_2O = 0 \cdot 84KCl + (MgCl_2, 0 \cdot 16 KCl, 13 \cdot 8 H_2O).$$

Daraus erhellt, daß bei 25° etwa 85 % des im Carnallit vorhandenen KCl zur Ausscheidung kommt. Dieser Zerfall des Carnallits findet bei allen Temperaturen statt, nur wird natürlich bei anderen Temperaturen die Zusammensetzung der gebildeten Lösung eine andere sein. Es befindet sich somit der Carnallit bei allen Temperaturen, bei welchen er noch existenzfähig ist, im Umwandlungsintervall, und dementsprechend ist eine gesättigte wässerige Lösung des Carnallits, in der die Komponenten in äquimolarem Verhältnis vorhanden sind, nicht möglich. Bei niederer Temperatur ergibt sich ferner eine Grenze (—21° C), unterhalb welcher Carnallit in Berührung mit Lösung überhaupt nicht existieren kann.

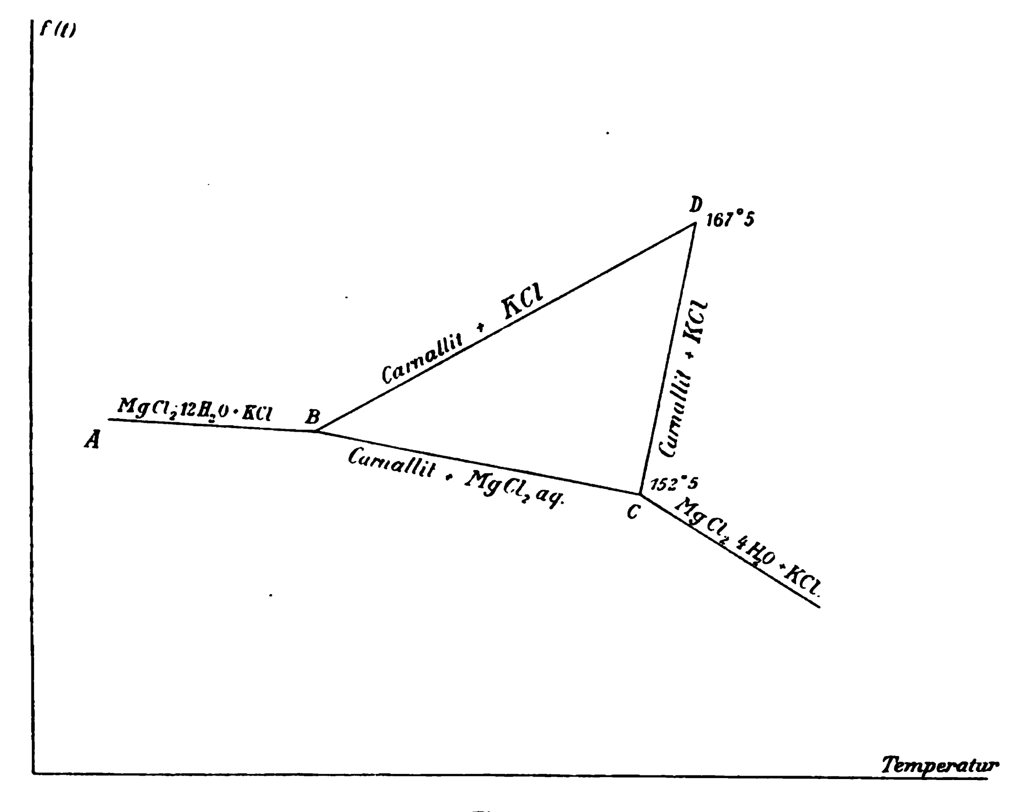
Es ist dies die Temperatur, bei der Carnallit und Wasser aufeinander wirken unter Bildung von KCl und $MgCl_2 \cdot 12H_2O$, eine reversible Umwandlung, welche sich durch[58])

$$KCl + MgCl_2 \cdot 12H_2O \xrightleftharpoons{-21^0} KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O + 6H_2O$$

ausdrücken läßt. Umgekehrt wandelt sich das linksstehende System bei — 21° unter teilweiser Verflüssigung um, und es scheidet sich dabei KCl in festem Zustande aus, unter Bildung einer Lösung von der Zusammensetzung $100H_2O$, $6 \cdot 61 MgCl_2$, $0 \cdot 49 KCl$. Als obere Grenze für die Existenz des Carnallits ergibt sich 167,5° C. Wird trockener Carnallit im zugeschmolzenen Rohre auf diese Temperatur erhitzt, so zerfällt er vollständig unter Abscheidung von 75 Proz. des KCl und Bildung einer Schmelze ($MgCl_2$, $0 \cdot 25KCl$, $6H_2O$), die man als ein unter KCl-Zusatz geschmolzenes Hexahydrat auffassen kann. Bei Zusatz von wasserfreiem $MgCl_2$ oder, was gleichbedeutend ist, bei Entwässerung der Schmelze kann man diese Temperatur unterschreiten, bis man zu 152,5° kommt, woselbst die Lösung dann an $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ Sättigung erreicht und die Zusammensetzung ($MgCl_2$, $0 \cdot 12KCl$, $5H_2O$) besitzt. Bei Gegenwart von $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ tritt somit Zersetzung von Carnallit schon bei

$152,5^0$ ein. Diese Umwandlungstemperaturen begrenzen das Existenzgebiet des Carnallits.

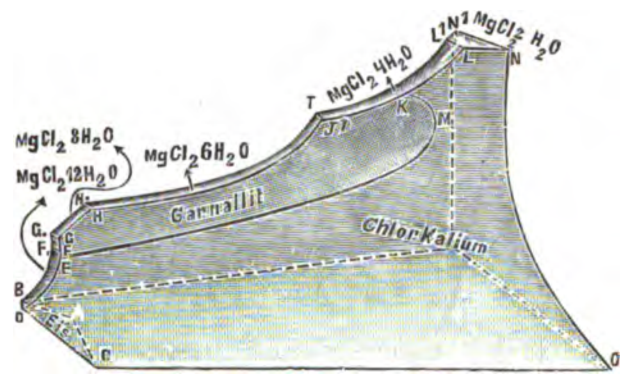
Ein übersichtliches Bild dieser Verhältnisse gewinnt man durch eine graphische Darstellung. Dafür kann man von der Zusammensetzung oder irgendeiner anderen mit der Temperatur variablen Eigenschaft der gesättigten Lösung Gebrauch machen. In der Figur (2) ist als Abszisse die Temperatur, als Ordinate der Wert der gewählten Eigenschaft F(t) z. B. Dampfdruck, Leitfähigkeit usw. aufgetragen. Die Kurve AB stellt die Löslichkeit von $MgCl_2 \cdot 12H_2O + KCl$ dar; sie erstreckt sich vom kryohydratischen Punkte bis zum Punkte B (-21^0) — der Bildungstemperatur des Carnallits. Dort ent-



Figur 2.

stehen zwei Löslichkeitskurven, von denen die eine BC, den gesättigten Lösungen von Carnallit + $MgCl_2$-Hydrat, die andere, BD, den gesättigten Lösungen von Carnallit + KCl entspricht. Der Wassergehalt des als Bodenkörper entlang BC vorhandenen $MgCl_2$-Hydrats hängt natürlich von der Temperatur ab. Diese Kurve endigt bei $152,5^0$; von dort ab wird die an $MgCl_2 \cdot 4H_2O + KCl$ gesättigte Lösung existenzfähig. Die Kurve BD erstreckt sich bis $167,5^0$, wo die gesättigte Lösung $MgCl_2$ und H_2O im selben Verhältnis wie im Carnallit enthält; von dort ab haben die an Carnallit + KCl gesättigten Lösungen (Kurve DC) einen geringeren Wassergehalt als der Formel des Doppelsalzes entspricht. Die umschlossene Fläche BCD stellt

mithin die Existenzmöglichkeit des Carnallits für sich neben Lösung. Vermittels einer solchen graphischen Darstellung läßt sich die Gesamtheit der Bildungsweisen überblicken und das Treffen einer geeigneten Wahl für die Darstellung wird erleichtert. Am übersichtlichsten werden die Verhältnisse bei räumlicher Darstellung wie diese durch die Modelle (Fig. 9) ermöglicht wird. In dieser wird die Darstellung durch drei zueinander senkrechte Achsen durchgeführt, eine horizontale Querachse für die Temperatur, eine nach vorn dient zum Auftragen der KCl-Konzentration und eine nach oben zum Auftragen der $MgCl_2$-Konzentration. Die an einem Bodenkörper gesättigten Lösungen werden dann durch Flächen dargestellt, die an zwei Bodenkörpern durch Linien und die an drei durch Schnittpunkte dieser Linien. Die Carnallitfläche ist allseitig begrenzt und nur zwischen -21^0 und $167{,}5^0$ liegt die Möglichkeit das reine Doppelsalz ohne Beimengung zu gewinnen. Die dabei inne zu haltenden Bedingungen sind aber je nach der Temperatur



Figur 3.

verschieden; in jedem Falle aber ergeben sich dieselben aus den Löslichkeitsdaten, von welchen einige angeführt werden:

Temp.	Sättigung an Carnallit und KCl				Temp.	Sättigung an Carnallit und $MgCl_2\,xH_2O$			
0^0	$100\,H_2O$	6·71	$MgCl_2$	0·73 KCl	25^0	$100\,H_2O$	10·5	$MgCl_2$	0·2 KCl
25^0	"	7·27	"	1·15 "	$115{,}7^0$	"	16·2	"	0·4 "
61^0	"	8·06	"	1·74 "	$152{,}5^0$	"	20	"	2·4 "
$154{,}5^0$	"	12·4	"	3·4 "					
$167{,}5^0$	"	16·67	"	4·17 "					

Die linksstehenden Lösungen liefern schon Carnallit neben KCl, während die rechtsstehenden gleichzeitig Carnallit und ein Chlormagnesiumhydrat ausscheiden. Zwischen diesen beiden Grenzen hat man eine Reihe von Lösungen, welche nur in bezug auf Carnallit (unvollständiges Gleichgewicht) gesättigt sind. Hat man bei gegebener Temperatur eine solche Lösung vom Gewicht a Gramm und wird dazu eine Lösung von b Gramm einer der Zusammensetzung $KClMgCl_2 \cdot 6H_2O$ entsprechenden Mischung hingegeben, so wird beim Einengen, bis das Gewicht a + b beträgt, fast reiner Carnallit sich ausscheiden. Genau wie die Darstellungsweisen des Carnallits sich derart ergeben, lassen sich ebenfalls die Spaltungsweisen ableiten. Die möglichen Methoden gründen

sich auf die Löslichkeitsverhältnisse — darauf beruht ja die gewöhnliche technische Verarbeitung — oder auf die oben besprochenen Umwandlungserscheinungen bei 167,5° resp. 152,5°.

Wie man sieht, kann Carnallit nur neben einer Lösung bestehen, in der seine eine oder andere Komponente in erheblichem Überschuß über das Formelverhältnis vorhanden ist. Nimmt man, wie wahrscheinlich, an, daß die Ionen des Carnallits $K^{\cdot}$ und das komplexe Anion $MgCl_3'$ sind, so ist dies Verhalten erklärlich (Abegg); denn die Abscheidung von Carnallit erfordert dann die Erreichung seines Löslichkeitsprodukts $(K^{\cdot}) \cdot (MgCl_3')$ innerhalb der Lösung. Dies wird jedoch offenbar nicht erreicht, wenn KCl und $MgCl_2$ in äquivalentem Verhältnis vorhanden sind, weil hier aus den Cl' des KCl und aus dem $MgCl_2$ noch zu wenig der Carnallitanionen $MgCl_3'$ entstehen. Ihre Konzentration kann man aber nach dem Prinzip der Massenwirkung steigern, wenn man die Lösung an $MgCl_2$ oder Cl' anreichert.

An dieser Stelle mag erwähnt werden, daß viele ältere Angaben über Löslichkeit von Doppelsalzen nur wenig Wert besitzen. Die Ursache dafür ist im früheren Mangel an Erkenntnis bezüglich ihrer Natur und Verhalten sowie der Bedingungen für das Eintreten vollständigen Gleichgewichts zu finden.

Ammoniummagnesiumchlorid, $NH_4Cl \cdot MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ [59]), kristallisiert aus dem Lösungsgemisch der einfachen Salze in farblosen Würfeln oder Säulen, spez. Gew. 1,456. Es ist in Wasser leicht löslich, zerfließt an der Luft, beim Erhitzen verliert es Wasser und Chlorammonium und dient zur Darstellung von wasserfreiem Chlormagnesium.

Tachhydrit, $CaCl_2 \cdot 2\,MgCl_2 \cdot 12\,H_2O$, erinnert in seiner Zusammensetzung sofort an den Carnallit. Vom letzteren leitet er sich ab, indem das Kalium durch die äquivalente Menge Calcium ersetzt wird; er enthält offenbar das Komplexanion des Carnallits. Der Tachhydrit bildet durchscheinende, sehr hygroskopische Massen, durch Beimengungen gelb gefärbt, welche im dichten Anhydrit im Staßfurter Lager liegen. Wegen seiner großen Löslichkeit bildet er wohl eine der letzten Stufen ozeanischer Salzausscheidungen. Aus einer die beiden Chloride (200 g $CaCl_2$ auf 150 g $MgCl_2$) enthaltenden Lösung läßt sich durch Einengen das Doppelsalz gewinnen, falls die Temperatur nicht unterhalb 22,4° C sinkt.[60]) Unterhalb 22,4° kristallisieren die einfachen Salze nebeneinander aus. Demgemäß tritt eine partielle Schmelzung ein, wenn ein Gemisch der einfachen Chloridhydrate auf diese Temperatur erwärmt wird und es bildet sich Tachhydrit nach der Gleichung

$$CaCl_2 \cdot 6\,H_2O + 2\,MgCl_2 \cdot 6\,H_2O \rightleftarrows CaCl_2 \cdot 2\,MgCl_2 \cdot 12\,H_2O + 6\,H_2O.$$

Unterhalb 22,4° hat man demgemäß Lösungen, welche gleichzeitig an beiden einfachen Salzen gesättigt sind, oberhalb an Tachhydrit und je einem Einzelsalz; die diesbezüglichen Löslichkeitszahlen sind folgende (Mole Salz auf 100 Mole Wasser)[60])

Sättigung an	Temp.	$MgCl_2$	$CaCl_2$
$MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$; $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$	16,7°	5,9	6,7
$MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$; $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$ und Tachhydrit	22,4	4,9	9,3
$MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$, Tachhydrit	28,2	5,4	8,8
$CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$, Tachhydrit	24,9	3,4	11,9

Durch zunehmenden Druck wird die Bildungstemperatur des Tachhydrits erhöht und zwar für den Überdruck einer Atmosphäre um 0,017° C.[61]) Es

kann demnach betreffs der natürlichen Salzausscheidung behauptet werden, daß 22,4 ^{0} C die untere Grenze für das Auftreten von Tachhydrit ist. Bei hoher Temperatur, etwa 170 ^{0}, tritt Spaltung des Tachhydrits ein.

Basische Chloride. Nach verschiedenen Methoden läßt sich eine Reihe basischer Chloride erhalten; dieselben sind aber jedenfalls in einigen Fällen keine wohldefinierten Verbindungen.

Beim Erhitzen von $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ an der Luft verliert es HCl und es bleibt eine Chlor- und Sauerstoff enthaltende Masse zurück, deren Zusammensetzung variabel und von den Versuchsumständen abhängig ist; dieselbe findet zur Chlordarstellung nach dem Weldon-Pechiney-Verfahren Anwendung.

Trägt man stark geglühte Magnesia in eine konzentrierte $MgCl_2$-Lösung, so erstarrt das System nach einigen Stunden zu einer sehr harten polierbaren Masse.[62]) Es wird davon Gebrauch gemacht beim Fabrizieren von Korkziegeln. Beim Verbleiben an der Luft nimmt dieselbe CO_2 auf und nach langem Stehen soll die Masse aus einem Gemisch von Magnesiumcarbonat und einem Oxychlorid der Zusammensetzung $MgCl_2 \cdot 5 MgO \cdot 17 H_2O$ bestehen.

Auf die chemische Individualität einer solchen Verbindung zu schließen, reichen aber analytische Daten nicht aus; es müssen bei der weiteren Untersuchung die Hilfsmittel der physikalischen Chemie, insbesondere die Phasenlehre, herangezogen werden. Bei wiederholtem Kochen mit Wasser läßt sich alles $MgCl_2$ herausziehen und der Rückstand hat die Zusammensetzung $2 MgO \cdot 3 H_2O$.[63])

Aus „Magnesia"-Lösung sollen Kristalle der Zusammensetzung[64]) $MgCl_2 \cdot 5 MgO \cdot 13 H_2O$ sich ausscheiden und durch Behandlung von $MgCl_2$-Lösungen mit frisch geglühtem MgO die Verbindungen $MgCl_2 \cdot 10 MgO \cdot 14 H_2O$[65]) und $MgCl_2 \cdot MgO \cdot 16 H_2O$[66]) auftreten. Auch deren Individualität muß vorläufig als unbewiesen gelten.

Magnesiumbromid, $MgBr_2$, läßt sich nach den analogen Methoden erhalten, welche zum wasserfreien Chlorid führen. Es bildet kleine weiße Kristalle, die bei Rotglut schmelzen; beim Erhitzen an der Luft tritt Zersetzung unter HBr-Abgabe ein, und der Grund dafür ist derselbe wie im Falle des Chlorids. In Wasser löst es sich unter großer Wärmeentwickelung auf, und aus der Lösung beim Kristallisieren scheidet sich gewöhnlich $MgBr_2 \cdot 6 H_2O$ in zerfließlichen Kristallen aus. Diese finden sich in kleiner Menge in der Abraumschicht des Staßfurter Lagers vor. Das Hexahydrat verhält sich dem $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ sehr ähnlich; sie sind miteinander isomorph und bilden leicht feste Lösungen.[55]) Bei niederer Temperatur scheidet sich das Bromid als $MgBr_2$ $10 H_2O$[67]) aus; dasselbe schmilzt schon bei 12^0 und spaltet Wasser ab.

Leitvermögen[33])

25^0 C						
Liter pro Grammäqu.	32	64	128	256	512	1024
Äqu. Leitf. $\Lambda =$	109,3	114,7	119,2	122,7	125,7	128,5

Gefrierpunkte[56a])

0,0517	0,103	0,207	0,414	0,517 molar
—0,277^0	—0,531^0	—1,088^0	—2,347^0	—3,022^0 C

Kaliummagnesiumbromid. $KBr\, MgBr_2 \cdot 6 H_2O$ läßt sich unter ähnlichen Bedingungen erhalten, wie zur Darstellung des analogen Carnallits geeignet sind. Die Löslichkeitsverhältnisse sowie die Spaltungs- und Bildungserscheinungen sind nicht genau untersucht worden; demnach sind die zur Darstellung angegebenen Vorschriften empirischer Art, wie bei so vielen

andern Doppelverbindungen. Soviel läßt sich aber sagen, daß in den das Doppelsalz abscheidenden Lösungen $MgBr_2$ im großen Überschuß dem KBr gegenüber vorhanden sein muß. Dementsprechend gelingt seine Darstellung, wenn eine an $MgBr_2 \cdot 6\,H_2O$ gesättigte Lösung mit fein verteiltem KBr behandelt und das sich abscheidende Salz abgesaugt wird.

Magnesiumjodid, MgJ_2, entsteht beim Erhitzen des Metalls in Joddampf und bildet sehr zerfließliche Kristalle. Beim Erhitzen wird unter Mitwirkung der Luftfeuchtigkeit Jod in Freiheit gesetzt und es bildet sich Magnesiumoxyd. Aus wässriger Lösung kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur das Oktohydrat $MgJ_2 \cdot 8\,H_2O$ [67]), bei niederer Temperatur $MgJ_2 \cdot 10\,H_2O$.

Magnesiumhydroxyd, $Mg(OH)_2$, kommt in der Natur als Brucit vor. Es fällt aus Lösungen beim Zusammentreten von $Mg^{\cdot\cdot}$ und OH' als weißer Niederschlag. Beim Anrühren mit Wasser wandelt sich das Oxyd ferner in Hydroxyd [68]) um. Die Natur des auf letzterem Wege erhaltenen Hydroxyds hängt in nicht erklärter Weise von der Herkunft des gebrauchten Oxyds [69]) ab. Wird dieses durch Erhitzen des Nitrats oder möglichst schwaches Glühen des natürlichen Magnesits dargestellt, so bildet sich ein hartes, dichtes kristallinisches Oxyd. Aus der Magnesia alba des Handels gewonnen, geht das Oxyd in ein voluminöses weiches Hydroxyd von ganz anderem Aussehen über.

Es kann bei 100^0 ohne Wasserverlust getrocknet werden, bei schwacher Rotglut bildet sich Oxyd. An der Luft zieht es Kohlensäure an. In reinem Wasser ist es nur sehr wenig löslich, obgleich die Lösung alkalisch reagiert. Älteren Angaben nach beträgt die Löslichkeit des Hydroxyds $3—4 \cdot 10^{-4}$ Mole pro Liter; der elektrischen Leitfähigkeit [70]) gemäß ist die Löslichkeit $1,5 \cdot 10^{-4}$ bei 18^0, während aus Versuchen über das Gleichgewicht

$$Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl \rightleftarrows MgCl_2 + 2NH_4OH$$

$3,5 \cdot 10^{-4}$ [37]) bei 10^0 und $2,3 \cdot 10^{-4}$ [38]) bei 29^0 sich berechnen lassen.

Möglicherweise hat man es bei $Mg(OH)_2$ wie bei den meisten Mg-Salzen mit einer abnormen Dissoziation zu tun, und in der gesättigten Lösung könnten nicht nur $Mg^{\cdot\cdot}$ und OH'-Ionen vorhanden sein, sondern auch $MgOH^{\cdot}$-Ionen, in welchem Falle diese indirekten Methoden den wahren Löslichkeitswert nicht ergeben können; unmittelbare Messungen der Löslichkeit wären dann vorzuziehen.

In Lösungen der Alkalisalze ist die Löslichkeit eine größere und bei Anwesenheit von Ammoniumsalzen löst es sich leicht auf (s. o.). Wird eine konzentrierte $MgCl_2$-Lösung mit dem Hydroxyd angerührt, so erstarrt es zu einer kompakten Masse, die von Wasser schwer angegriffen wird. In der Technik wird das Hydroxyd bei dem Melasse-Entzuckerungsbetrieb angewandt; es bildet sich ein kristallinisches, schwerlösliches Mg-Saccharat, welches bei Behandlung mit Kohlensäure reinen Zucker liefert.

Thermochemisches.

$$MgO + H_2O = Mg(OH)_2 + 5000 \text{ cal.}$$
$$Mg(OH)_2 + 2\,HCl \text{ aq.} = MgCl_2 \text{ aq} + 27800 \text{ cal.}$$
$$Mg(OH)_2 + 2\,HNO_3 \text{ aq.} = Mg(NO_3)_2 \text{aq.} + 27600 \text{ cal.}$$
$$Mg(OH)_2 + H_2SO_4 \text{ aq.} = MgSO_4 \text{ aq.} + 31400 \text{ cal.}$$
$$Mg(OH)_2 + 2\,HF \text{ aq.} = MgF_2 + 30400 \text{ cal.}$$

Magnesiumoxyd, MgO (Bitterde, Talkerde), findet sich in der Natur in eisenhaltigen, dunkelgrünen Oktaedern als Periklas vor. Es entsteht beim

Verbrennen des Metalls an der Luft und beim Glühen der bei höherer Temperatur zersetzbaren Sauerstoffsalze, z. B. Carbonat und Nitrat; bei sehr starkem Glühen wird auch das Sulfat in Oxyd verwandelt. Im großen wird es durch schwaches anhaltendes Glühen des natürlichen Carbonats oder durch Erhitzung des gefällten Hydroxyds gewonnen. Die in Staßfurt bei der Verarbeitung des Carnallits auftretende $MgCl_2$-Lauge wird jetzt öfters zum Gewinnen des Oxyds verwertet.[71]) Nach einer Methode wird die von etwa vorhandener Schwefelsäure befreite Lauge mit Kalkmilch behandelt und das gefällte Hydroxyd geglüht. Nach einer zweiten Methode behandelt man die mit Chlorammonium und Ammoniak versetzte Lauge mit einem Kohlensäurestrom, wodurch Ammoniummagnesiumcarbonat sich ausscheidet, welches dann durch Glühen in Oxyd verwandelt wird. Das auskristallisierte $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ läßt sich auch durch Schmelzen und Behandlung mit Wasserdampf in Oxyd überführen.

Das durch Glühen des Carbonats entstehende Oxyd ist ein sehr lockeres, daher leicht scheinendes Pulver, und ist unter dem Namen Magnesia usta oder gebrannte Magnesia bekannt. Bei anhaltendem starken Erhitzen nimmt die Dichte des Oxyds bedeutend[72]) zu; nach dem Erhitzen auf 350^0 beträgt diese 3,19, auf Weißglut 3,57. Es ist sehr schwer schmelzbar[73]), im elektrischen Ofen ist es aber flüchtig[74]) und scheidet sich in kristallinischer Form ab. Ebenfalls in kristallinischer Form erhält man es beim Glühen im HCl-Strom und beim Schmelzen von borsaurem Magnesium mit Kalk. Je nach der Behandlung des Oxyds sind die physikalischen Eigenschaften verschieden.

Das pulverförmige ist in Säuren leicht löslich, durch Wasser wird es in das Hydroxyd übergeführt und nimmt CO_2 auf; das kristallisierte wird von Wasser und Säuren viel schwerer angegriffen.[14])

Anwendung findet das Oxyd in der Medizin, in der Technik zur Erzeugung von feuerfesten Tiegeln, Ziegelsteinen, Sorelschen Magnesiazement als Glühstift des Nernstlichts usw. Es bildet ein zur Anfertigung von Gefäßen für Dampfdichtebestimmungen bei sehr hohen Temperaturen geeignetes Material.

Thermochemisches. $Mg + O = MgO + 144000$ cal.

Magnesiumperoxyd[74a]) soll sich bei der Elektrolyse von konzentrierter $MgCl_2$-Lösung in einer mit Scheidewand versehenen Zelle bilden, wenn in die Kathodenabteilung Wasserstoffsuperoxyd gegeben wird. Es scheidet sich angeblich als Hydroperoxyd $Mg(OH)_4$ ab, kann aber nur in unreinem Zustande erhalten werden („Vitafer"); von anderen wird seine Existenz bestritten.

Magnesiumsulfid, MgS, bildet sich beim Überleiten von Schwefeldämpfen über das zur Rotglut erhitzte Metall.[75]) Es entsteht auch, wenn H_2S auf erhitztes Magnesiumnitrid[76]) einwirkt.

$$Mg_3N_2 + 3\,H_2S = 3\,MgS + 2\,NH_3.$$

Es stellt eine gelbgraue poröse Schlacke dar, ist schwer schmelzbar und beim Glühen an der Luft geht es in das Oxyd über. An feuchter Luft und im Wasser bleibt es nicht unverändert, da das Wasser darauf einwirkt nach der Gleichung $2\,MgS + 2\,H_2O = Mg(HS)_2 + Mg(OH)_2$.

Beim Erhitzen des amorphen Sulfids in einer Kohleröhre im elektrischen Ofen erhält man es in kristallinischer Form.[77]) Die Kristalle entstehen auch bei Einwirkung von Zinnsulfür auf Chlormagnesium im elektrischen Ofen. Wie beim Oxyd zeigt sich das kristallisierte Sulfid viel beständiger gegen Reagenzien als das amorphe.

Eine an Schwefel reichere Verbindung Mg_4S_5 [78]) soll als rötliche amorphe Masse erhalten werden, wenn Magnesia zu Rotglut in CS_2-Dampf erhitzt wird.

Thermochemisches. $Mg + S = MgS + 77600$ cal.

Magnesiumhydrosulfid, $Mg(HS)_2$, entsteht bei Einwirkung von Wasser auf MgS, beim Leiten von H_2S durch Wasser in dem $Mg(OH)_2$ suspendiert wird[79]), sowie bei Behandlung einer $MgSO_4$-Lösung mit Bariumhydrosulfid.[80]) In fester Form ist es nicht erhalten worden und daher nur in wässriger Lösung bekannt. In Anbetracht der schwach sauren Natur des Schwefelwasserstoffs ist das Hydrosulfid in der Lösung merklich hydrolytisch gespalten; demnach entweicht H_2S aus der Lösung und beim Einengen tritt Zersetzung ein. Eine konzentrierte Lösung auf etwa 60° erwärmt, eignet sich sogar vorzüglich zur Erzeugung eines regelmäßigen Schwefelwasserstoffstromes für Laboratoriumszwecke. Beim Erwärmen der Lösung mit Schwefel löst sich dieses auf unter Bildung einer dunkelgelben Magnesiumpolysulfide enthaltenden Flüssigkeit auf. Beim Stehen zersetzt sich die Lösung unter Abscheidung von $Mg(OH)_2$ und Schwefel, während H_2S entweicht.

Magnesiumselenid entsteht als fleischroter Niederschlag, wenn eine Mg-Salzlösung mit Kaliumselenid versetzt wird.

Magnesiumnitrid, Mg_3N_2. Die Bildung des Stickstoffmagnesiums ist zuerst von Deville und Caron[4]) beobachtet worden bei der Destillation des Rohmagnesiums. Es entsteht durch unmittelbare Vereinigung des Metalls mit Stickstoff bei erhöhter Temperatur. Von dieser Affinitätsäußerung wird bei der Trennung des Argons vom atmosphärischen Stickstoff Gebrauch gemacht. Leichter entsteht es, wenn das Metall im Ammoniakstrom erhitzt wird[76]); unter diesen Umständen kann das Magnesium vollständig aufgebraucht werden. Es stellt ein grünlich graues Pulver dar, das beim Erhitzen an der Luft unter Bildung des Oxyds langsam verbrennt. In Sauerstoff findet die Reaktion mit starker Lichtentwicklung statt. Wasser sowie Säuren zersetzen es sofort unter großer Wärmeentwicklung nach der Gleichung

$$Mg_3N_2 + 6H_2O = 3Mg(OH)_2 + 2NH_3$$

$$\text{resp. } Mg_3N_2 + 8H^{\cdot} = 3Mg^{\cdot\cdot} + 2NH_4^{\cdot}.$$

Auch Methylalkohol wirkt lebhaft darauf ein unter Bildung von Ammoniak und Trimethylamin:

$$Mg_3N_2 + 6CH_3OH = 3Mg\langle{}^{OH}_{OCH_3} + NH_3 + N(CH_3)_3.$$

In trockener Luft ist es bei gewöhnlicher Temperatur beständig; die Halogene wirken nur bei Rotglut unter Bildung der Magnesiumhaloide. Beim schwachen Glühen wirkt H_2S darauf ein unter Bildung von MgS und Ammoniumsulfid, und in der Glühhitze wirken CO und CO_2 nach den Gleichungen[76])

$$Mg_3N_2 + 3CO = 3MgO + 2CN + C$$

$$2Mg_3N_2 + 3CO_2 = 6MgO + 2CN + N_2 + C.$$

Beim Erwärmen wirkt es auf viele wasserfreie Metallchloride wie die von Ni, Fe, Co, Cr, Ag, Cu, Pb und Hg ein, und es bilden sich die entsprechenden Metallnitride[81]), indem diese schwächer positiven Metalle sich mit dem in den Nitriden schwach negativ wirkenden N verbinden, und so die Kombination der beiden stark zur Ionenbildung neigenden Elemente Mg und Cl herbeiführen.

Magnesiumphosphid, Mg_3P_2, bildet sich beim Erhitzen von Mg-Pulver mit rotem Phosphor[82]) oder mit gewissen wasserfreien phosphor-

haltigen Verbindungen.[83]) Es bildet kleine dunkel grüngraue Kristalle[84]), die sich nur im zugeschmolzenen Rohr aufbewahren lassen, da sie vom Wasser nach der Gleichung

$$Mg_3P_2 + 6H_2O = 3Mg(OH)_2 + 2PH_3$$

zersetzt werden. In trockener Luft ist es bei gewöhnlicher Temperatur beständig; beim Erhitzen wird es zu Magnesiumphosphat oxydiert. Die Halogene wirken darauf ein in der Hitze analog wie auf Nitrid.

Magnesiumarsenid, Mg_3As_2, ist dem Nitrid und Phosphid analog und bildet sich beim Glühen von Mg-Pulver und Arsen im Wasserstoffstrom.[82]) Es stellt eine bräunliche Masse von metallischem Glanz dar, welche durch Wasser und verdünnte Säuren unter Bildung von AsH_3 zersetzt wird.

Magnesiumcarbid entsteht beim vorsichtigen Erwärmen von Mg-Pulver im Acetylenstrom.[85]) Nach Moissan[86]) findet die Bildung im elektrischen Ofen nicht statt, weil die Zersetzungstemperatur ziemlich niedrig, etwa bei Rotglut, liegt.

Magnesiumsilicid wurde von Wöhler[87]) als Nebenprodukt bei der Darstellung des Metalles erhalten, indem das zu erhitzende Gemenge von $MgCl_2$ und Natrium mit Kieselfluornatrium gemischt wurde. Beim Glühen wird wohl Mg zuerst in Freiheit gesetzt, das dann weiter mit dem Silicofluorid weiter reagiert. Demgemäß kann man von Metall selbst ausgehen, indem dieses mit Chlornatrium und Kieselfluornatrium stark erhitzt wird. Die abgekühlte Masse behandelt man mit NH_4Cl-Lösung, wodurch noch zurückbleibendes Magnesium herausgelöst wird, während das Silicid zum größten Teil unverändert zurückbleibt.

Auf diesem letzten Wege erhalten, besteht das Produkt aus metall-ähnlichen Kristallen, welche der Formel Mg_5Si_3[88]) entsprechen. Wahrscheinlich stellt dasselbe ein Gemisch von Mg_2Si und $MgSi$ dar, weil bei Behandlung mit Salzsäure, Wasserstoff, Siliciumwasserstoff und das Anhydrid der Silicium-Ameisensäure $(SiOH)_2O$ gebildet werden. Die Entstehung dieser Körper läßt sich unter dieser Annahme leicht erklären:

$$Mg_2Si + 4HCl = 2MgCl_2 + SiH_4$$
$$2MgSi + 4HCl + 3H_2O = 2MgCl_2 + H_2Si_2O_3 + 4H_2.$$

Die Reduktion der Kieselerde bei sehr starkem Glühen mit überschüssigem Mg-Pulver führt auch zur Bildung des Silicids[89])

$$4Mg + SiO_2 = Mg_2Si + 2MgO.$$

Magnesiumborid, Mg_3B_2, entsteht beim starken Erhitzen von Bortrioxyd mit Mg-Pulver im Überschuß[90])

$$B_2O_3 + 6Mg = Mg_3B_2 + 3MgO.$$

Auch beim Erhitzen von Magnesium mit amorphem Bor im Wasserstoffstrom oder für sich im Borchloriddampf bildet sich das Borid[91])

$$6Mg + 2BCl_3 = Mg_3B_2 + 3MgCl_2.$$

Die entstehende Masse entwickelt BH_3 neben viel H_2 bei Einwirkung von Säuren.

Salze der Halogenoxysäuren.

Magnesiumhypochlorit und **-hypobromit** werden wahrscheinlich bei der Einwirkung der freien Halogene auf im Wasser suspendiertes Magnesiumhydroxyd gebildet; die entstehenden Lösungen haben bleichende Eigenschaften[92]), sind aber unbeständig und erleiden Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur. Eine das Hypochlorit enthaltende Lösung wird ebenfalls durch Auflösung von $Mg(OH)_2$ in wässriger Unterchlorigsäure, sowie durch

Versetzen von Chlorkalklösung mit Bittersalz und Absetzenlassen des wenig löslichen Calciumsulfats erhalten.

Die Magnesiumsalze der Chlor-, Brom- bezw. Jodsäure werden durch Auflösung von Oxyd oder Carbonat in der wässrigen Säurelösung oder durch Wechselzersetzung zwischen Magnesiumsulfat-Lösung und der berechneten Menge des betreffenden Bariumsalzes erhalten.[93] Auch durch Behandlung einer kochenden Lösung des oxyhalogensauren Kaliums mit Kieselfluormagnesium erhält man eine das betreffende Magnesiumsalz enthaltende Lösung.

Das **Chlorat,** $Mg(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$, bildet Kristalle, welche bei 40° C im Kristallwasser schmelzen und schon bei 120° zersetzt werden. Es ist zerfließlich, demgemäss sehr leicht löslich.

Das **Bromat,** $Mg(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$[94], kristallisiert in Oktaedern, welche an der Luft verwittern, es ist aber bei höherer Temperatur bedeutend beständiger als das Chlorat. Beim Erwärmen schmilzt es im Kristallwasser, wird wasserfrei bei 200° und erst oberhalb dieser Temperatur wird Brom und Sauerstoff abgegeben. Es löst sich ein Teil Salz in 1,4 Teilen kalten Wassers.

Das **Jodat,** $Mg(JO_3)_2 \cdot 4H_2O$, ist dem Bromat sehr ähnlich; es verliert das Kristallwasser bei 200° und zersetzt sich beim stärkeren Erhitzen.

Leitvermögen 25°

$^1/_2$ $Mg(JO_3)_2$	32	64	128	256	512	1024 Liter[33]
Äqu.-Leitf. Λ	71,6	77,0	81,7	85,6	89,4	92,5

Die Löslichkeitsreihenfolge von Chlorat, Bromat, Jodat ist offenbar durch die Elektroaffinität der Anionen bedingt.

Monomagnesiumperjodat, $Mg(JO_4)_2 \cdot 10H_2O$.[94] Dieses der Überjodsäure entsprechende leichtlösliche Salz erhält man beim Auflösen von Magnesium in überschüssiger Säure und Einengen der Lösung. Enthält die Lösung keine freie Säure, so entsteht das der Diüberjodsäure entsprechende Dimagnesiumperjodat. Beim Einengen der Lösung scheiden sich Kristalle, welchen die Formel $Mg_2J_2O_9 \cdot 12H_2O$ bez. $Mg_2J_2O_9 \cdot 15H_2O$ zukommt.

Aus schwach saurer Lösung tritt neben dem Monomagnesiumperjodat das Tetramagnesiumperjodat $Mg_4J_2O_{11} \cdot 6H_2O$ auf. Es läßt sich vom ersten, das im Wasser sehr löslich ist, durch Kochen mit Wasser trennen.

Salze der Schwefeloxysäuren.

Magnesiumsulfit, $MgSO_3 \cdot 6H_2O$, entsteht bei Behandlung von Magnesia mit wässriger Schwefligsäure und Einengen der Lösung. Das Metall selbst löst sich auch in einer Schwefligsäure-Lösung unter Bildung des Sulfits.[95] Die hexagonalen Kristalle sind unbeständig an der Luft und werden langsam zu Sulfat oxydiert. Beim Erhitzen auf 260° verliert es das Kristallwasser und bei noch höherer Temperatur geht es vollständig in MgO über. Ein Teil des Sulfits löst sich in 80 Teilen kalten Wassers.

Magnesiumsulfat, $MgSO_4$, tritt in mehreren wasserhaltigen Formen auf, in denen auf ein Mol Salz 1, 4, 5, 6, 7 bezw. 12 Mole Wasser kommen. Das Heptahydrat — Bittersalz, Epsomsalz — kommt in der Natur als Residuum des Austrocknens inländischer Seen, z. B. in Toledo, als Efflorenz auf den Steppen Sibiriens und auf manchen Gesteinen vor. Das Monohydrat — Kieserit tritt in großer Ablagerung bei Staßfurt auf. Ferner tritt das Sulfat als Bestandteil mancher bei Staßfurt vorkommenden Doppelsalze, von denen die wichtigsten schon S. 33 erwähnt worden sind, in bedeutender Menge auf, und in gelöstem Zustande kommt es in vielen Bitterwässern und Bittersalzseen vor.

Das wasserfreie Sulfat $MgSO_4$, spez. Gew. 2,65, entsteht aus den verschiedenen Hydraten, wenn diese auf 200° C erhitzt werden. Es ist bei mäßiger Glühhitze beständig, beim Weißglühen verliert es Säure und geht in das Oxyd über. In glühendem Zustande wird es von Reduktionsmitteln wie H_2, C, CO angegriffen. Es nimmt beim Stehen an der Luft Hydratwasser auf. In Wasser löst es sich langsam unter Wärmeentwicklung; die kleine Geschwindigkeit, mit welcher die Auflösung stattfindet, ebenso wie die Wärmetönung, sind jedenfalls auf Hydratisierung zurückzuführen.

Aus einer auf etwa 0° C abgekühlten konzentrierten $MgSO_4$-Lösung scheidet sich das Dodekahydrat $MgSO_4 \cdot 12H_2O$[96]) in großen Kristallen aus. Das Existenzgebiet desselben in Berührung mit Wasser ist ziemlich eng begrenzt, da der kryohydratische Punkt vom Hydrat bei — 3,9° liegt, und bei + 1,8° spaltet es schon Wasser ab unter Bildung des Heptahydrats.

Das Heptahydrat, Bittersalz, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ kristallisiert aus Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in vierseitigen rhombischen Prismen, spez. Gew. 1,68. Auf diesem Wege wurde es schon im Jahre 1695 von Grew aus der Mineralquelle zu Epsom erhalten. Zur technischen Darstellung[97]) des Bittersalzes bilden die Staßfurter Salze die hauptsächlichste Bezugsquelle. Dazu werden z. B. die bei der Verarbeitung des Carnallits entstehenden $MgCl_2$-Laugen mit Kalkmilch, und das gefällte $Mg(OH)_2$ mit Schwefelsäure behandelt. Nach einer zweiten Methode wird der rohe Kieserit in Sieben mit fließendem Wasser behandelt, wodurch etwa vorhandenes Chlormagnesium und Chlornatrium aufgelöst wird, während der Kieserit zu feinem Pulver zerfällt und unten aufgesammelt wird. Etwa vorhandene größere Stücke von Steinsalz, Anhydrit usw. bleiben auf den Sieben zurück. Der Kieseritschlamm wird dann in Holzgefäßen stehen gelassen, wobei ein Teil des Kieserits sich hydratisiert und dadurch den Schlamm in eine harte zementartige Masse, den sogenannten Kieseritstein, verwandelt. Den Kieseritstein behandelt man darauf mit heißem Wasser und Wasserdampf und bringt die entstehende Lösung durch Einengen in flachen eisernen Schalen zum Kristallisieren.

Das Bittersalz hat einen unangenehmen bitteren Geschmack. Es hat bei gewöhnlicher Temperatur eine Dampftension, etwa wie der mittlere H_2O-Partialdruck in der Luft, denn es verwittert an trockner Luft, während es an feuchter Luft unverändert bleibt. Das Handelspräparat enthält gewöhnlich Chlormagnesium und zieht demzufolge Wasser an.

Wasserdampftension von $MgSO_4 \cdot 7H_2O$[98])

14,95°	25,75°	30,75°	
4,93	12,29	18,34	mm Hg.

Aus einer bei höherer Temperatur hergestellten und abgekühlten $MgSO_4$-Lösung scheidet sich das Bittersalz, wenn selbst die Lösung an diesem stark übersättigt ist, nicht immer aus. Wird der Eintritt von Salzkeimen verhindert, so läßt sich eine solche Lösung anscheinend beliebig lange Zeit im übersättigten Zustande aufbewahren.

In bezug auf Kristallform ist das Bittersalz den Sulfaten von Zn, Fe^{II}, Co und Ni sehr ähnlich. Aus Schwefelsäure-Lösungen, welche Mg und Zn (Fe^{II}, Co, Ni) erhalten, scheiden sich Mischkristalle ab.

In der Technik dient das Bittersalz zur Appretur baumwollener Gewebe, zum Entfärben der Rübensäfte, zum Färben von Wolle, bei Anwendung von Anilinfarben usw.; in der Medizin wird es als Abführmittel verwendet.

Löslichkeit von Bittersalz. — Teile $MgSO_4$ auf 100 Teile Wasser

0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°
26,9	29,3	31,5	33,8	36,2	38,5	40,9	43,3	45,6

Entsprechend der allgemeinen Erfahrung, daß das in Berührung mit Wasser beständige Salzhydrat weniger Kristallwasser enthält, je höher die Temperatur, kristallisiert aus einer etwa 60—70° warmen Lösung das Sulfat als Hexahydrat $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ in monoklinen Formen aus. Der Umwandlungspunkt von Bittersalz in Hexahydrat liegt bei 48,3°; die Umwandlung erfolgt unter Wasserabspaltung und Volumänderung. Manchmal scheidet sich das Hexahydrat aus konzentrierter Lösung sogar noch unterhalb Zimmertemperatur — also weit unterhalb der Umwandlungstemperatur[99]) ab; das so entstehende System ist natürlich kein beständiges, sondern beim Zusatz einer Spur Bittersalz wandelt sich das Hexahydrat in dieses um. Nach Loewel[99]) scheidet sich ferner aus einer solchen an Bittersalz übersättigten Lösung öfters eine zweite Form des Heptahydrats $MgSO_4 \cdot 7H_2O$(b) aus. Auch beim Stehenlassen des Hexahydrats in Berührung mit der Mutterlauge bei 0°—10° bemerkt man öfters ein Undurchsichtigwerden desselben und es bildet sich $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (b). Das neue System wandelt sich dann nach kürzerer oder längerer Zeit in das stabile um, bei dem Bittersalz am Boden der Lösung sich befindet. Folgende Zahlen sind die Loewelschen Angaben für die Löslichkeit dieser Hydrate — Teile $MgSO_4$ auf 100 Teile Wasser

	Bittersalz	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (b)	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$
0°	26,0	34,67	40,75
10°	30,9	38,71	42,23
20°	35,6	42,84	43,87

Das Auftreten dieser unbeständigen Hydrate beim Abkühlen der konzentrierten $MgSO_4$-Lösung bietet einen besonderen Fall eines allgemeinen Gesetzes[100]), demzufolge bei allen Vorgängen nicht gleich der stabile Zustand erreicht wird, sondern zuerst der nächstliegende oder der unter den möglichen Zuständen wenigst beständige. Von diesen aus werden stufenweise die beständigeren Zustände erreicht, bis die Umwandlung schließlich bei dem beständigsten Halt macht.

Eine zweite Form des Hexahydrats[101]), bestehend aus tetragonalen Oktaedern, bildet sich, wenn eine konzentrierte $MgSO_4$-Lösung mit den tetragonalen Kristallen eines Gemisches von Kupfer- und Zinksulfat geimpft wird. Diese Form ist sehr unbeständig und wandelt sich beim Aufbewahren in der Mutterlauge spontan in das andere Hexahydrat um.

Bei etwa 77,5° verwandelt sich das Hexahydrat in Pentahydrat um und bei fast genau derselben Temperatur bildet sich aus letzterem das Tetrahydrat. Demgemäß wären diese niederen Hydrate aus rein wässriger Lösung bei höherer Temperatur zu erhalten. Bei Anwesenheit von fremden löslichen Substanzen (z. B. Chlormagnesium), welche einen erniedrigenden Einfluß auf die Bildungstemperatur dieser wasserärmeren Hydrate ausüben, beobachtet man jedoch selbst bei 25° deren Auftreten. Wird eine solche Chlormagnesium enthaltende $MgSO_4$-Lösung im Thermostat bei 25° C über Schwefelsäure eingeengt, so tritt zunächst das Bittersalz auf; bei einer gewissen $MgCl_2$-Konzentration entstehen Hexahydratnadeln und weiteres Einengen hat nunmehr Verschwinden des Bittersalzes unter Bildung des neuen Salzes zur Folge. Bei weiterem Steigen des $MgCl_2$-Gehalts treten in ähnlicher Weise sukzessiv wohlausgebildete monosymmetrische Kristalle des Pentahydrats und sechsseitige

Tafeln des Tetrahydrats, welche letztere dann am Boden der Lösung bleiben, bis der $MgCl_2$-Gehalt sein Maximum erreicht hat.[102]) Daraus ist nicht zu schließen, daß unter den beschriebenen Umständen ein noch niederes Hydrat sich nicht ausscheiden kann, da Übersättigungserscheinungen sich leicht einstellen können. Die Erfahrung zeigt ja, daß diese ganz besonders bei Salzen mit mehrwertigen Ionen auftreten. Das Vorkommen des Kieserits im Staßfurter Lager und die wohlbegründete Vorstellung, daß diese Salzausscheidungen maritimen Ursprungs und auf das Auskristallisieren der im Meereswasser gelösten Salze zurückzuführen seien, läßt ja schließen, daß der Kieserit bei keiner hohen Temperatur aus solcher Meereslauge bei ungemein langsamem Einengen sich doch ausscheidet. In Übereinstimmung damit haben weitere Laboratoriumsversuche gezeigt, daß das Penta- und Tetrahydrat bei allen Temperaturen instabil sind. Schon bei niederer Temperatur 68° C wird ja das Hexahydrat in Kieserit verwandelt.[103]) Oberhalb 68° ist, auf einem größeren Temperaturintervalle, der Kieserit die beständige Form des Magnesiumsulfats; für dessen Existenz ist bis jetzt eine obere Grenze nicht festgestellt worden. Bei Gegenwart löslicher Fremdsubstanzen erfolgt Entwässerung der höheren Hydrate bis zum Kieserit bei noch niedriger Temperatur, wie Versuche bei 25° C unmittelbar beweisen. Der natürliche Kieserit stellt gewöhnlich eine körnige Masse dar und zeigt nur selten ein kristallinisches Gefüge. Er ist im Wasser für sich fast unlöslich, wird aber von diesem bei gewöhnlicher Temperatur in das Heptahydrat verwandelt.

Das Leitvermögen[33]) von $MgSO_4$-Lösungen zeigt bei hohen Konzentrationen ein Maximum:

	v =	32	64	128	256	512	1024
25°	Äqu.-Leitf.	73,0	83,0	92,6	101,8	110,1	116,9
	% $MgSO_4$ =	5	10	15	20	25	
18°	spez. Leitf. $10^4 \varkappa$ =	263	414	480	476	415	

Thermochemisches: $Mg + S + 4O = MgSO_4 + 302\,300$ cal

Innere Reibung.[104])	1	0,5	0,25	0,125	g-Äqu./l
25° C.	1,3673	1,1639	1,0784	1,0320	
Gefrierpunkte.[105])	0,1276	0,318	0,796	1,326	„
	0,165°	—0,366°	—0,802°	—1,303° C	
Dichte (18°/18°).[106])	0,01015	0,05093	0,19773	0,48671	„
	1,000639	1,003117	1,012035	1,029101	

Das aus der Dichte der Lösungen berechnete Molekular-Volumen des gelösten Magnesiumsulfats hat einen negativen Wert in verdünnten Lösungen, wird gleich Null in etwa 0,3 äquivalenter und nimmt dann einen steigenden positiven Wert an, wenn die Konzentration vermehrt wird.

Lösungswärme:

$MgSO_4 = 20300$ cal; $MgSO_4 \cdot H_2O = 13300$ cal; $MgSO_4 \cdot 7H_2O = -3800$ cal.

Magnesiumhydrosulfat, $Mg(HSO_4)_2$, entsteht beim Auflösen von Magnesiumsulfat in heißer Schwefelsäure und bildet sechsseitige Tafeln oder prismatische Säulen. Ein saures Salz, $KHMg(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$, entsteht beim Einengen einer stark sauren Kaliummagnesiumsulfatlösung. Dieses wird vom Wasser unter Bildung von Schönit sofort zersetzt.

Kaliummagnesiumsulfat, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$, tritt als **Schönit** im Staßfurter Lager und ferner als Pikromerit in vulkanischen Produkten auf. Es kristallisiert aus einem Lösungsgemisch bei gewöhnlicher Temperatur in wohlausgebildeten durchsichtig monoklinen Kristallen. Wird das Doppelsalz

in Berührung mit wenig Wasser abgekühlt, so erstarrt es zu einer festen Masse von Bittersalz und Kaliumsulfat. Geht man von diesem Salzgemisch bei niedriger Temperatur aus, so findet bei -3^0 C Wasserabspaltung und Bildung des Doppelsalzes statt.[107]) Man hat es bei dieser Temperatur mit einer reversiblen Umwandlung zu tun nach der Gleichung:

$$K_2SO_4 + MgSO_4 \cdot 7H_2O \rightleftarrows K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O + H_2O.$$

Das bei absteigender Temperatur bei -3^0 C sich bildende System ist in Wirklichkeit ein labiles, da das Bittersalz schon bei $+1{,}8^0$ C sich in $MgSO_4 \cdot 12H_2O$ verwandelt. Die stabile Spaltung von Schönit in $MgSO_4 \cdot 12H_2O$ und K_2SO_4 muß nach den Gleichgewichtsgesetzen tiefer als -3^0 C liegen; da aber der kryohydratische Punkt von $MgSO_4 \cdot 12H_2O$ bei $-3{,}9^0$ C liegt, und bei Gegenwart von Schönit nicht wesentlich herabgedrückt werden dürfte, so erscheint es fraglich, ob sich bei niederer Temperatur der Schönit überhaupt stabil spaltet. Bei $47{,}5^0$ spaltet der Schönit Wasser ab[108]) und es bildet sich der **Leonit** $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$. Den Löslichkeitsverhältnissen entsprechend, scheidet sich bei dieser Umwandlung Kaliumsulfat in festem Zustande aus. Bei Anwesenheit von festem Magnesiumsulfat bildet sich der Leonit bei 41^0, und falls andere lösliche Fremdsubstanzen vorhanden sind, noch niedriger, und bei ozeanischer Salzausscheidung schon unterhalb 20^0 C.

Langbeinit, $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$, tritt in den Bergwerken Wilhelmshall und Westeregeln bei Staßfurt auf. Er entsteht bei der Spaltung des Leonits, dessen Umwandlung bei 89^0 C nach der Gleichung[109]) erfolgt:

$$2\,(K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O) \rightleftarrows K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O.$$

Die Langbeinitbildung zeigt sich im Dilatometer durch eine Volumzunahme, läßt sich aber wegen der Langsamkeit und des mitunter völligen Ausbleibens der Reaktion nicht leicht beobachten. Bei Gegenwart von Magnesiumsulfat, welches bei dieser Temperatur als Hexahydrat auftritt, findet die Bildung des Langbeinits schon bei 61^0 statt, und bei der natürlichen Ausscheidung, also bei Gegenwart von fremden löslichen Substanzen, tritt der Langbeinit schon bei 37^0 auf. Entsprechend den bei den Umwandlungstemperaturen gefundenen Löslichkeitsdaten:

$61{,}5^0$	1000 H_2O	83 $MgSO_4$	7 K_2SO_4
$88{,}5^0$	1000 H_2O	41 $MgSO_4$	27 K_2SO_4

kann von etwa 85^0 an aufwärts eine Lösung bestehen, welche bei Sättigung an Langbeinit auch die einzelnen Sulfate im ungefähren Verhältnis wie im Langbeinit enthält. Eine derartige Lösung kann also beim Einengen oberhalb 85^0 den Langbeinit ohne weiteres liefern. Das Doppelsalz läßt sich ferner durch einfaches Zusammenschmelzen der Sulfate[110]) in wohlausgebildeten Kristallen, sowie durch Erhitzen von Kainit mit $MgCl_2$-Lösung erhalten.[111])

Ammoniummagnesiumsulfat, $(NH_4)_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$, kommt als Cerbolit in einigen Borsäurequellen vor.[112]) Es scheidet sich aus einem Lösungsgemisch der einfachen Salze in durchsichtigen monoklinen Säulen vom spez. Gew. 1,725 aus, welche mit dem Schönit isomorph sind. Bezüglich der Existenzbedingungen des Doppelsalzes sind bis jetzt keine sachgemäßen Untersuchungen durchgeführt worden.

Natriummagnesiumsulfat, $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$, kommt in Form von weißen oder gelblichen durchscheinenden Kristallen als **Astrakanit** (Blödit) und in monoklinen Kristallen oder steinsalzartigen Massen als Simonyt vor. Aus einem Lösungsgemisch läßt sich das Doppelsalz bequem durch Einengen

bei etwa 30—60° C erhalten.[113] Unterhalb 22° sowie oberhalb 71° scheidet sich das Doppelsalz beim Kristallisieren nicht aus. Bei der ersteren Temperatur bildet sich nämlich der Astrakanit aus den einfachen Salzen nach der Gleichung

$$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O + MgSO_4 \cdot 7H_2O \rightleftarrows Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O + 13H_2O$$

oder, falls man die Zusammensetzung der bei 22° C gebildeten Lösung in Betracht zieht,

$$MgSO_4 \cdot 7H_2O + 0{,}78\,Na_2SO_4 \cdot 10H_2O \rightleftarrows 0{,}39\,Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O + 0{,}132\,(100\,H_2O;\ 4 \cdot 6\,MgSO_4;\ 2{,}9\,Na_2SO_4).$$

In Berührung mit wenig Wasser bei gewöhnlicher Temperatur erstarrt es zu einem festen Gemisch von Glauber- und Bittersalz. Die Existenzbedingungen des Doppelsalzes neben Lösung oberhalb 22° C werden durch die Löslichkeitsverhältnisse bedingt. Die an je einem Einzelsalz, sowie Doppelsalz gesättigten Lösungen haben Zusammensetzungen, welche in folgender Tabelle zum Ausdruck kommen; die Zahlen stellen Mole Salz pro 100 Mole Wasser dar.

Temp.	Natrium-sulfat +	Magnesium-sulfat	Astra-kanit +	Natrium-sulfat	Astra-kanit +	Magnesium-sulfat
	Na_2SO_4	$MgSO_4$	Na_2SO_4	$MgSO_4$	Na_2SO_4	$MgSO_4$
18,5°	2,16	4,57	(2,25)	(6,21)	3,41	4,27
22°	2,95	4,70	2,95	4,70	2,85	4,63
	Astrakanit					
24,5°	3,45	3,68	3,45	3,62	2,69	4,76
30°	3,60	3,60	4,58	2,91	2,30	5,31
35°	3,72	3,72	4,30	2,76	1,73	5,88

Bei 22° C sind die Werte für die Zusammensetzung der verschiedenen Lösungen identisch. Das Doppelsalz geht als solches nur oberhalb 25° in Lösung, bei 22—25° befindet sich dasselbe im Umwandlungsintervall.

Bei 71° C spaltet der Astrakanit zwei Moleküle Wasser ab und es bildet sich **Loeweït**[114]), der auch, obwohl sehr selten, in der Natur auftritt. Die untere Grenze für die Bildung von Loeweït bei ozeanischer Salzausscheidung liegt bei 43° C. Nach Kubierschky[115]) kommt dem Loeweït die Formel $2Na_2SO_4 \cdot 2MgSO_4 \cdot 5H_2O$ zu.

Vanthoffit, $3Na_2SO_4 \cdot MgSO_4$[115]), kommt im Bergwerk Wilhelmshall bei Staßfurt vor. Es läßt sich künstlich erhalten, indem man eine etwa äquimolare Mengen der einfachen Sulfaten enthaltende Lösung langsam einengt, bis Ausscheidung von Astrakanit eingetreten ist. Das System wird darauf bei 80—90° stehen gelassen, wobei schließlich anhydrische Kristalle von Vanthoffit entstehen. Es bildet demgemäß das Kristallisationsprodukt bei Temperaturen unweit 100° C.

Kaliumcalciummagnesiumsulfat, $K_2SO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2H_2O$, findet sich als Polyhalit und Krugit gewöhnlich in Form von faserigen, rötlich gefärbten Massen vor. Es wird durch Wasser unter Abscheidung von Calciumsulfat zersetzt.

Kainit, $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$, bildet gelbliche, graue, körnige Massen, welche in sehr großen Mengen in der Staßfurter Abraumsalzschicht und im Steinsalz von Kalusz in Galizien vorkommen. Vom theoretischen Standpunkt betrachtet, ist dies ein tetragenes, d. h. ein, abgesehen vom Kristallwasser, aus vier verschiedenen Ionen zusammengesetztes Salz.[116]) Es sind für dasselbe zweierlei Formeln in Gebrauch, nämlich $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ und $K_2SO_4 \cdot$

$MgSO_4 \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Solange man über die innere Konstitution solcher Salze nichts weiß, ist dem Verhalten gegen Wasser gemäß die erste Schreibweise als die einzig berechtigte anzusehen, da der Kainit nur mit $MgSO_4 \cdot xH_2O$ und KCl als Komponenten bei allen Temperaturen neben Lösung existenzfähig ist. Ein solches tetragenes Doppelsalz zeigt ein doppeltes Gesicht, indem es auf der einen Seite ein Doppelsalz darstellt, auf der anderen den für die reziproken Salzpaare gültigen Sätzen folgen muß. Dementsprechend sind die Verhältnisse, welche bei der Bildung und Spaltung eines solchen Salzes herrschen, von viel komplizierterem Charakter als diejenigen bei einem dreiionigen Doppelsalz. Diese Verhältnisse sind zwar beim Kainit noch nicht völlig aufgeklärt worden, doch sind manche wichtige Tatsachen bekannt.[116]) Nach oben wird die Existenz des Kainits durch zwei Spaltungstemperaturen bei 85° resp. 76° begrenzt. Gemäß dem Umstande, daß Kainit plus Wasser ein aus vier Komponenten bestehendes System darstellt, verlangt das vollständige Gleichgewicht das Zusammentreten von fünf Phasen, und bei den Umwandlungspunkten hat man gleichzeitige Existenz von sechs Phasen. Bei 85° sind Kainit, KCl, Kieserit und Langbeinit neben Lösung und Dampf im Gleichgewicht, während als feste Phasen bei 76° Kainit, KCl, Kieserit und Carnallit vorhanden sind. Über die untere Grenze für das Auftreten von Kainit läßt sich nur sagen, daß derselbe neben zwei anderen Bodenkörpern und Lösung von 85° bez. 76° bis unterhalb 0° C wahrscheinlich existenzfähig ist. Die Bildungsart des Kainits im Salzlager ist zurzeit noch nicht bekannt; die praktischen Methoden zur Verarbeitung derselben lassen sich aber im Prinzip an der Hand des schon gewonnenen genau verfolgen.

Nach dem Prechtschen Verfahren[111]) wird Kainit bei 120—150° mit Wasser oder Salzlösungen erhitzt; dadurch zerfällt es in Langbeinit, der als feines Kristallmehl ausfällt, während das den Kainit begleitende Chlornatrium unverändert zurückbleibt. Zu Westeregeln wird der Kainit mit 30proz. $MgCl_2$-Lösung gekocht; die $MgCl_2$-Lauge löst relativ mehr KCl als $MgSO_4$ auf und durch sukzessive Behandlung mit frischer Lauge wird der Kainit in ein dem Kieserit ähnlich zusammengesetztes Salz überführt.

Magnesiumthiosulfat, $MgS_2O_3 \cdot 6H_2O$, läßt sich durch anhaltendes Kochen einer konzentrierten $MgSO_3$-Lösung mit Schwefel[117]), sowie durch Behandlung einer Lösung von Magnesiumhydrosulfid mit Schwefligsäure und darauffolgendes Einengen über Schwefelsäure erhalten. Es kristallisiert in rhombischen Prismen, ist an der Luft beständig und im Wasser leicht löslich.

	$^1/_2\,MgS_2O_3$	32	64	128	256	512	1024 Liter[33])
25°	Äqu.-Leitf.	94,1	105,1	113,9	122,2	128,8	135,2

Kaliummagnesiumthiosulfat, $K_2S_2O_3 \cdot MgS_2O_3 \cdot 6H_2O$[118]), kristallisiert aus einem Lösungsgemisch beim Einengen bei niederer Temperatur. Es ist hygroskopisch, schmilzt im Kristallwasser beim Erhitzen auf etwa 100° C, wobei Schwefel abgeschieden wird. Das analoge Ammoniumsalz ist diesem sehr ähnlich.

Magnesiumselenat, $MgSeO_4$, kristallisiert aus derselben Lösung je nach der Temperatur mit 6 und 7 Molekülen Wasser; dieselben sind den entsprechenden Sulfathydraten sehr ähnlich. Doppelselenate vom Typus $M^I{}_2SeO_4 \cdot MgSeO_4 \cdot 6H_2O$, welche mit den Doppelsulfaten isomorph sind, lassen sich leicht darstellen.

	$^1/_2\,MgSeO_4$	32	64	128	256	512	1024 Liter[33])
25°	Äqu.-Leitf.	72,8	82,0	91,1	98,9	105,8	112,7

Magnesiumnitrat, $Mg(NO_3)_2 6H_2O$, scheidet sich aus wässriger Lösung[119]) bei gewöhnlicher Temperatur in rhombischen Säulen und Nadeln ab. Die Kristalle zerfließen an feuchter Luft, an trockener geben sie Wasser ab, sie haben also einen H_2O-Dampfdruck, der bei gewöhnlicher Temperatur etwa dem mittleren Feuchtigkeitsgehalt der Luft gleichkommt. Das Hydrat schmilzt im Kristallwasser bei 90° und gibt beim Versuch, durch Eindunsten eine wasserärmere Modifikation zu erhalten, einen Brei, welcher bereits schwer lösliches basisches Salz enthält. Mit zunehmender Temperatur nimmt der dadurch angezeigte Salpetersäure-Verlust zu, es wird aber diese, sowie das Wasser, nur beim Glühen vollständig entfernt. Die Schmelzung des Hexahydrats bei 90° ist eine vollständige, und unterhalb dieser Temperatur ist das Salz daher imstande, zwei Reihen von gesättigten Lösungen zu liefern, von welchen die eine Reihe weniger, die andere mehr Wasser enthält, als das am Boden liegende Hexahydrat. Beim Abkühlen einer konzentrierten $Mg(NO_3)_2$-Lösung auf —20° scheidet sich $Mg(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ aus; dasselbe geht schon bei —17° wieder in das Hexahydrat über.

Löslichkeitsdaten.[120]) Mole Wasser auf ein Mol Salz.

	—23°	—20,5°	—18°					
$Mg(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$	15,02	14,50	13,43					
	—18°	0°	18°	40°	80°	90°	77,5°	67°
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	13,43	12,38	11,23	9,73	7,11	6,0	4,31	3,95

Leitvermögen 25°

$^1/_2 Mg(NO_3)_2$:	32	64	128	256	512	1024 Liter[33])
Äqu. Leitf.	104,6	111,0	115,7	119,0	122,9	125,6.

Innere Reibung (Wasser = 1) 25°[104])

1	0,5	0,25	0,125 g-äq./Liter
1,1706	1,0824	1,0396	1,0198

Thermochemisches.

$$Mg(OH)_2 + 2HNO_3 \text{ aq.} = Mg(NO_3)_2 \text{ aq.} + 27600 \text{ cal.}$$

$$\text{Lösungswärme } Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O = -4200 \text{ cal.}$$

Magnesiumnitrit läßt sich durch Umsetzen von $Ba(NO_2)_2$ mit $MgSO_4$ in Lösung erhalten; beim Einengen im Wasserstoffstrom scheiden sich blättrige Kristalle $Mg(NO_2)_2 \cdot 3H_2O$ ab.[121])

Magnesiumhypophosphit, $Mg(H_2PO_2)_2 \cdot 6H_2O$, wird aus dem entsprechenden Bariumsalz beim Versetzen mit $MgSO_4$-Lösung und Einengen der entstehenden Lösung erhalten.[122]) Es bildet glänzende Oktaeder, die an der Luft schnell verwittern und beim Erhitzen unter Bildung von Phosphorwasserstoff, Magnesiumpyro- und -metaphosphat sich zersetzen. Es entsteht hier also aus einer mittleren Oxydationsstufe eine niedrigere und eine höhere von selbst (vgl. Allgemeiner Band: Oxydation).

Magnesiumphosphit entsteht in Form von kristallinischen Krusten, wenn Magnesia mit verdünnter Phosphorigsäure aufgekocht und die Lösung über Schwefelsäure eingetrocknet wird.[123]) Das Produkt enthält viel Wasser und beim Erhitzen zerfällt es unter Bildung von Wasserstoff, Phosphorwasserstoff und Magnesiumpyrophosphat mit Feuererscheinung.

Magnesiumorthophosphat, $Mg_3(PO_4)_2$, kommt in der Pflanzen- und Tierwelt öfters vor, wie in den Cerealien, Knochen, im Harn usw. In Verbindung mit Fluormagnesium tritt es als seltenes Mineral Wagnerit oder Pleuroklas auf. Im allgemeinen sind die Bedingungen für die Bildung des

normalen Phosphats durch das Zusammentreten von $Mg^{\cdot\cdot}$- und PO_4'''-Ionen gegeben, etwa beim Vermischen von $MgSO_4$-Lösung mit Trinatriumphosphat. Aus verdünnten Lösungen, welche durch Auflösen von $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ und $NaHCO_3$ (etwa im Molenverhältnis 3:2:2) im Wasser hergestellt worden sind, scheiden sich bei 10° Kristalle der Zusammensetzung $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ vom spezifischen Gewicht 1,640 aus. Bei 20—25° und noch größerer Verdünnung erhält man monokline Kristalle von $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, spez. Gew. 2,195. Bei 100° verliert $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ 18 Moleküle Wasser, dagegen soll das Oktohydrat bei dieser Temperatur sein Kristallwasser festhalten.[124])

Bei wiederholtem Kochen des sauren Salzes $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$ mit Wasser soll ein normales Salz der Zusammensetzung[125]) $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 7H_2O$ erhalten werden. Das normale Phosphat ist in Wasser schwer löslich, in den starken Säuren leicht; die Löslichkeit in Säurelösungen ist durch die Bildung der schwach dissoziierten Phosphorsäure aus den PO_4'''-Ionen des Salzes und den $H^{\cdot}$-Ionen der starken Säure bedingt.

Das **Monohydroorthophosphat**, $MgHPO_4$, vermag mit sehr verschiedenem Wassergehalt aufzutreten, je nach den Entstehungsumständen. Beim Vermischen von verdünnten $MgSO_4$- und Na_3PO_4-Lösungen und Stehenlassen bez. Einengen unterhalb 36°, kristallisiert die Verbindung $MgHPO_4 \cdot 14H_2O$[126]) in verwitternden sechsseitigen Säulen. Beim Kristallisieren oberhalb 36° entstehen Nadeln der Zusammensetzung $MgHPO_4 \cdot 6H_2O$[127]); dieses wird auch beim Aufbewahren des wasserreicheren Hydrats gebildet. Beim Fällen einer Mg-Lösung mit gewöhnlichem Natriumphosphat Na_2HPO_4 hat der Niederschlag der Zusammensetzung $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$.[128]) Die zwischen diesen und anderen Hydraten bestehenden Beziehungen sind zurzeit nicht bekannt. Die Bildung des sauren Phosphats bei Zusatz von Na_2HPO_4-Lösung, also einer durch das HPO_4''-Ion charakterisierten Lösung, ist leicht ersichtlich; das Entstehen desselben bei Anwendung des normalen Trinatriumphosphats ist eben durch dieselbe Wirkung bedingt, da in dessen Lösung infolge Hydrolyse neben PO_4''' auch HPO_4'' in beträchtlicher Menge vorhanden sind.

Das **Dihydroorthophosphat**, $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$[129]), entsteht beim Auflösen von Magnesia in heißer konzentrierter überschüssiger Phosphorsäure und Abkühlen der Lösung. Die sich abscheidenden Kristalle sind im Wasser sehr leicht löslich.

Ammoniummagnesiumphosphat, $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$, kommt in Form von rhombischen Kristallen in einigen Guanoarten vor. Es bildet sich beim Faulen des Harns und ist zuweilen die Veranlassung zur Bildung von Harnsteinen; Bedingungen für seine Entstehung sind das Zusammentreten von $NH_4^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$ und PO_4'''-Ionen wie beim Versetzen ammoniakalischer Mg-Lösung mit löslichem Orthophosphat. Es ist in Wasser schwer löslich, in $NH_4^{\cdot}$-Ionen enthaltendem NH_3-Wasser noch weniger, da $NH_4^{\cdot}$ die Löslichkeit isohydrisch herabdrückt und NH_3 die Hydrolyse verhindert. Die zur Lösung eines Teils nötigen Mengen Wasser bez. NH_3-Wasser sind bei 15° folgende:[130])

Reines Wasser	3 Vol. Wasser, 1 Vol. konz. NH_3-Lösg.	1 Vol. Wasser, 1 Vol. NH_3-Lösg.	1 Vol. Wasser, 3 Vol. NH_3-Lösg.
13500	36800	43100	52400.

Die Bildung des Phosphats dient zur quantitativen Bestimmung von Magnesium sowie Phosphorsäure; dazu muß die Lösung basisch sein, da das Phosphat selbst in Lösungen der schwachen Kohlensäure oder Schwefligsäure

ziemlich leicht löslich ist. Bei 100° verliert das Salz 5 Moleküle Wasser; beim Glühen wird es in Magnesiumpyrophosphat verwandelt. Ein analoges Kaliummagnesiumphosphat, $KMgPO_4 \cdot 6H_2O$[131]), wird beim Auflösen von Magnesia in saurem Kaliumphosphat in kleinen rhombischen Säulen erhalten.

Magnesiumpyrophosphat, $Mg_2P_2O_7$, bildet sich beim Glühen des sauren Orthophosphats oder des eben besprochenen NH_4MgPO_4. Es kann bei sehr starker Glühhitze zum Schmelzen gebracht werden, ist aber bei dieser hohen Temperatur beständig. Wegen dieser Beständigkeit ist es von großer Bedeutung bei der Bestimmung von Mg und H_3PO_4. Auf Zusatz von Natriumpyrophosphat zu Magnesiumsalzlösungen scheidet sich das Salz in kristallinischer Form als $Mg_2P_2O_7 \cdot 3H_2O$ aus. In den starken Säuren löst sich das Pyrophosphat auf und wandelt sich dabei zum Teil in das Orthophosphat um. Demgemäß bewirkt Ammoniakzusatz eine Fällung von NH_4MgPO_4, aber die als Pyrophosphat vorhandene Phosphorsäure wird dabei nicht vollständig niedergeschlagen.

Die Mg-Salze der Metaphosphorsäure und der Polymetaphosphorsäuren entstehen im allgemeinen beim Versetzen einer $Mg^{\cdot\cdot}$-Lösung mit den entsprechenden Alkalisalzen. Das hierüber Bekannte ist nur aus älteren Untersuchungen zu entnehmen und die beschriebenen Verbindungen haben in vielen Fällen eine ziemlich komplizierte Zusammensetzung; an dieser Stelle wird es genügen, auf die einfacheren Salze hinzuweisen.

Magnesiummetaphosphat, $Mg(PO_3)_2 \cdot 4H_2O$, wird beim Versetzen einer Mg-Lösung mit Ammoniummetaphosphat und Zusatz von Alkohol[132]) erhalten. Ferner entsteht es als unlösliches wasserfreies Pulver, wenn Magnesia mit überschüssiger Phosphorsäure auf 300° erhitzt wird.[133]) Das Dimetaphosphat $MgP_2O_6 \cdot 9H_2O$[134]) kristallisiert aus einer mit Ammoniumdimetaphosphat versetzten Mg-Lösung beim Stehenlassen; Zusatz von Weingeist beschleunigt die Kristallisation. Es ist im Wasser nur wenig löslich. Ein Trimetaphosphat läßt sich auch auf solchem Wege erhalten.

Magnesiumorthoarsenat fällt als weißer, schwer löslicher Niederschlag beim Versetzen einer $Mg^{\cdot\cdot}$-Lösung mit Trinatriumarsenat (AsO_4'''-Ionen) aus. Die zwei wasserhaltigen Formen $Mg_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ und $Mg_3(AsO_4)_2 \cdot 22H_2O$ sind den entsprechenden Phosphaten ganz analog. Bei 100° verliert letzteres $17H_2O$, dagegen ist das Oktohydrat beständig. Das Hydroarsenat $MgHAsO_4 \cdot 5H_2O$ kristallisiert aus schwach saurer Lösung[135]), wie dieselbe z. B. durch Auflösung von $MgNH_4AsO_4$ in Essigsäure erhalten wird.

Ammoniummagnesiumarsenat, $NH_4 \cdot MgAsO_4 \cdot 6H_2O$, ist dem entsprechenden Phosphat sehr ähnlich und entsteht unter genau ähnlichen Bedingungen. Es ist im Wasser nur wenig löslich (ein Teil auf 600 Teile Wasser) und in NH_3-Wasser noch weniger. Die Bildung desselben dient manchmal in der Analyse zur quantitativen Abscheidung der Arsensäure; dabei wird es durch Erhitzen in das zur Wägung geeignete Magnesiumpyroarsenat $Mg_2As_2O_7$ verwandelt.

Magnesiummetaantimonat, $Mg(SbO_3)_2 \cdot 12H_2O$[136]), kristallisiert aus einer Mg-Lösung, welche mit Natriummetaantimonat versetzt worden ist, beim Einengen und Stehenlassen in der Kälte.

Magnesiumcarbonat, $MgCO_3$, findet sich in der Natur als Magnesit, das ferner als Bitterspat oder Talkspat bekannt ist, in Rhomboedern, sowie in derben Massen vor. In Verbindung mit Calciumcarbonat bildet es Dolomit und kommt auch in isomorpher Mischung mit dem Calciumsalz öfters

vor. Die großen natürlichen Ablagerungen sind unzweifelhaft in vielen Fällen auf die Abscheidung der Carbonate aus CO_2-haltigem Wasser durch langsames Entweichen der Kohlensäure zurückzuführen; die sedimentäre Natur der Schichten weist deutlich auf diese Bildungsweise hin.

Bei der Darstellung des wasserfreien Carbonats auf nassem Wege hat man die Tendenz desselben, in wasserhaltigen Formen aufzutreten, sowie diejenige zur Hydrolyse unter Abspaltung von CO_2 zu berücksichtigen. Dieselbe gelingt[137]), falls eine CO_2-haltige Lösung des Carbonats in einem mit porösen Stopfen versehenen Gefäß auf etwa 150°, oder Magnesiumsulfat mit kohlensaurem Natrium im zugeschmolzenen Rohr erhitzt wird; bei dieser Arbeitsweise werden die sonstigen CO_2-Verluste zum Teil oder völlig verhindert. Das Carbonat verliert CO_2 leicht beim Erhitzen, die Reaktion ist bei gegebener Temperatur eine reversible und zu jeder Temperatur gehört eine gewisse CO_2-Dissoziationsspannung und beim Überschreiten dieses CO_2-Druckes findet CO_2-Absorption statt. Bei gegebener Temperatur ist diese Spannung bedeutend größer wie beim analogen Calciumcarbonat und schon bei 200° läßt sich $MgCO_3$ praktisch vollständig in das Oxyd überführen, obgleich in manchen Fällen wohl wegen mechanischer Einschlüsse noch bei Rotglut etwas Kohlensäure festgehalten wird. In reinem Wasser ist es nur wenig löslich, in CO_2-haltigem wegen Bildung von Hydrocarbonat $Mg(HCO_3)_2$ viel leichter (s. u.). Beim Kochen mit Wasser wird das hydrolytisch abgespaltene CO_2 langsam abgegeben[68]), wenn es fortdiffundieren und deshalb den Dissoziationsdruck nicht erreichen kann. In $MgSO_4$-Lösung ist es auffälligerweise viel löslicher als in reinem Wasser, vielleicht weil dadurch ein löslicheres niedrigeres Hydrat des Bodenkörpers erzeugt wird. Möglicherweise ist der Grund dafür auch in der Bildung von Komplex-Ionen bez. -Molekülen zu suchen.

Aus wässriger Lösung bei nicht zu hoher Temperatur kristallisiert das Carbonat je nach den Umständen mit mehr oder weniger Wasser. Bei Temperaturen unterhalb etwa 16° scheidet sich das Pentahydrat $MgCO_3 \cdot 5H_2O$[138]) in durchsichtigen monoklinen Kristallen aus. Zur Darstellung wird eine CO_2-haltige Lösung des Carbonats an der Luft stehen gelassen oder eine $MgCO_3$ enthaltende $MgSO_4$-Lösung bei niedriger Temperatur eingeengt. In der Mutterlauge aufbewahrt, bleiben die Kristalle unterhalb 16° unverändert; oberhalb dieser Grenze tritt Umwandlung ein und es bildet sich das Trihydrat. Das Pentahydrat verwittert an der Luft; bei etwa 5° löst sich ein Teil Salz in 600 Teilen Wasser auf; es ist viel leichter löslich in CO_2-Wasser wegen Hydrocarbonatbildung, in $MgSO_4$ (s. o.), in Alkalicarbonat oder Alkalibicarbonatlösung wegen Doppelsalzbildung.

Das Trihydrat, $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, scheidet sich aus Lösung beim Kristallisieren oberhalb Zimmertemperatur ab. Zur Darstellung[139]) desselben wird eine Mg-Lösung mit Natriumbicarbonat versetzt und die erhaltene Lösung stehen gelassen, oder beim Versetzen mit Natriumcarbonat wird der amorphe Niederschlag einige Tage mit der Mutterlauge in Berührung gelassen, wonach rhombische Nadeln von Trihydrat auftreten. Zusatz von Alkohol zu einer Lösung des Hydrocarbonats bewirkt auch die Abscheidung eines zunächst flockigen, bald kristallinisch werdenden Niederschlags von $MgCO_3 \cdot 3H_2O$.[140]) Diese lassen sich mit Wasser nur kurze Zeit ohne erhebliche Zersetzung auswaschen, bei längerer Einwirkung bildet sich Hydroxyd. Ganz genaue Daten für die Löslichkeit von $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ in CO_2-freiem Wasser sind nicht zu ermitteln, weil das Hydrat und Wasser kein stabiles System bilden. Die hydrolytische

Zersetzung tritt aber nur langsam ein, und es gelingt in der Tat, Lösungen herzustellen, welche an $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ praktisch gesättigt sind.

In Molen pro Liter[141]) beträgt die Löslichkeit bei

15^0	25^0	35^0
0,0095	0,0087	0,0071

Aus der mit steigender Temperatur abnehmenden Löslichkeit folgt, daß das Trihydrat unter Wärmeentwicklung sich auflösen muß. An der Luft ist das Hydrat beständig, im trocknen Raume tritt Wasserverlust ein.

Aus denselben Lösungen, welche das Penta- bez. Trihydrat liefern, kristallisiert bei höherer Temperatur das Monohydrat $MgCO_3 \cdot H_2O$[139]); auch zwei andere Hydrate mit 2 resp. 4 Molekülen Wasser sind beschrieben worden, deren Entstehungs- und Existenzbedingungen jedoch nicht genau festgestellt sind.

Basische Carbonate. Das Magnesium liefert ferner eine Reihe von „basischen Carbonaten“, welche im allgemeinen beim Versetzen einer Mg-Lösung mit Alkalicarbonat gebildet werden. Es ist aber nichts weniger als sicher gestellt, daß es sich nicht vielmehr um bloße Gemische von Hydroxyd und Carbonat handelt; denn es treten nicht nur $Mg^{\cdot\cdot}$- und CO_3''-Ionen in Wirkung, sondern das in der Carbonatlösung durch Hydrolyse vorhandene OH'-Ion nimmt auch an der Fällung teil, da das Löslichkeitsprodukt des Hydroxyds noch kleiner als das des Carbonats ist. Die Zusammensetzung der basischen Verbindung ist nicht konstant, sondern hängt von den äußeren Umständen wie Temperatur und Konzentration der Lösungen ab. Je höher die Temperatur und je größer die Verdünnung, desto mehr tritt der Einfluß der OH'-Ionen hervor und desto größer ist der Hydroxydgehalt des sich ausscheidenden Carbonats. Mindestens zum Teil also hängt die Bildung eines basischen Carbonats von der Schwäche der Kohlensäure und der dadurch bedingten hydrolytischen Spaltung ab. Daß unter einigermaßen konstanten Bedingungen die Zusammensetzung des Niederschlags ziemlich konstant ist, beweist natürlich nichts für eine etwaige chemische Individualität, die erst auf Grund phasentheoretischer Studien ermittelt werden könnte.

Magnesia alba, das wohl bekannte basische Salz, findet sich gelegentlich in der Natur als Hydromagnesit in monoklinen Kristallen vor, z. B. am Vesuv und zu Hoboken in New Jersey. Das synthetische Produkt findet vielfache Verwendung, so in der Medizin, in der Zahn- und Putzpulver-Technik und zur Darstellung des Oxyds und anderer Mg-Salze.

Die Zusammensetzung ändert sich nach der Darstellungsmethode, wird aber annähernd durch die Formel $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ oder $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$ zum Ausdruck gebracht.

Das basische Salz bildet sich wie schon erwähnt, und desgleichen, wenn das normale Salz $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ mit Wasser bezw. eine Lösung des Carbonats in CO_2-Wasser zum Sieden erhitzt wird. Der entstehende Niederschlag wird mit neuen Mengen Wasser ausgekocht und darauf getrocknet.[138])

Zur technischen Gewinnung[142]) dienen als Rohmaterial Mineralwässer und Mutterlaugen des Meerwassers. Nach Entfernung des etwa vorhandenen Calciums wird die Meereslauge eingeengt und das Chlormagnesium auskristallisiert. Letzteres wird dann im Wasser aufgelöst, von Eisen befreit und unter heftigem Umrühren, um Klumpenbildung zu verhindern, mit Sodalösung vermischt. Nach eintägigem Stehenlassen wird der abgesetzte Niederschlag mehrere Male gewaschen, zusammengepreßt, und darauf in kupfernen

Pfannen erhitzt. Das Produkt wird darauf durch Liegenlassen an der Luft oder in besonderen Kammern getrocknet. Dolomit dient ebenfalls als Ausgangsmaterial. Er wird dazu geglüht und mit Wasser und Kohlensäure unter Druck behandelt.[143]) Die entstehende Lösung enthält neben Mg nur wenig Ca und nach dem Absetzenlassen des ungelösten Calciumcarbonats wird die Lösung zum Kochen erhitzt oder mit Wasserdampf behandelt, wobei sich die basische Verbindung ausscheidet.

Die Magnesia alba ist ein weißes Pulver, das leicht beim Erhitzen seine Kohlensäure verliert, in reinem Wasser wenig, in vielen Salzlösungen leichter löslich und besonders leicht in CO_2-Wasser und Ammoniumsalzlösungen aus mehrfach oben erörterten Gründen.

Viele andere basische Verbindungen findet man in der Literatur beschrieben; von einer chemischen Individualität der meisten kann aber sicherlich nicht die Rede sein. Ein basischeres Produkt der Zusammensetzung $2MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 2H_2O$ entsteht, wenn Mg-Lösung mit großem Überschuß von Alkalicarbonat gefällt wird, der Niederschlag mit der Lösung und darauf mit reinem Wasser aufgekocht wird.[138])

Magnesiumhydrocarbonat, $Mg(HCO_3)_2$, existiert in kohlensauren Lösungen des Carbonats. Dadurch erklärt[144]) sich die erhöhte Löslichkeit des Carbonats, indem die CO''_3 unter Bildung von HCO'_3-Ionen aufgebraucht werden; dadurch wird das dem Sättigungszustande entsprechende Gleichgewicht gestört und es geht weiteres Magnesiumcarbonat in Lösung, bis endlich der maximale Wert des Ionenprodukts $Mg^{\cdot\cdot} \times CO''_3$, das Löslichkeitsprodukt $25{,}7 \cdot 10^{-6}$, erreicht wird. Folgende Zahlen[145]) geben die Löslichkeit des dreifach gewässerten Carbonats $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ bei Sättigung der Lösung mit CO_2 unter verschiedenem Druck und bei einer Temperatur von 12°.

CO_2-Druck in Atmosphären	0,5	1	1,5	2	2,5	3	4	6
Mole $MgCO_3$ pro Liter	0,255	0,325	0,379	0,416	0,444	0,465	0,518	0,612

Für CO_2-Druck gleich einer Atmosphäre und verschiedener Temperatur sind die Werte

Temperatur	3,5°	12°	18°	30°	40°	50°
Mole $MgCO_3$ pro Liter	0,422	0,314	0,262	0,187	0,143	0,112

Unter Benutzung der Engelschen Zahlen für die Löslichkeit von $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ in CO_2-haltigem Wasser hat Bodländer[144]) diese Lösungen einer theoretischen Behandlung unterworfen und die Abhängigkeit des Mg-Gehalts vom CO_2-Druck aus bekannten Grössen berechnet.

Bei Sättigung von $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ muß die Gleichung gelten:

$$Mg^{\cdot\cdot} \cdot CO_3'' = k_1.$$

Durch Einleiten von CO_2 wächst die $Mg^{\cdot\cdot}$-Konzentration und gleichzeitig verringert sich die CO_3''-Konzentration. Letzteres geschieht dadurch, daß die Kohlensäure durch elektrolytische Dissoziation $H^{\cdot}$-Ionen abspaltet und dass diese sich weitgehend mit den CO_3''-Ionen zu HCO_3'-Ionen vereinigen. Es gelten dabei folgende Gleichungen:

$$k_2 \cdot H_2CO_3 = H^{\cdot} \cdot HCO_3'$$
$$k_3 \cdot HCO_3' = H^{\cdot} \cdot CO_3''.$$

Aus den beiden letzten erhält man

$$k_2 \cdot H_2CO_3 \cdot CO_3'' = k_3 (HCO_3')^2$$

und die Kombination mit der ersten Gleichung ergibt

$$k_1 \cdot k_2 \cdot H_2CO_3 = k_3 (HCO_3')^2 \cdot Mg^{\cdot\cdot}.$$

Nach dem Henryschen Gesetz hat man ferner

$$H_2CO_3 = k_4 \cdot CO_2,$$

wo die Formel CO_2 dessen Partialdruck in Atmosphären bedeutet; daraus folgt:

$$k_1 k_2 k_4 \cdot CO_2 = k_3 (HCO_3')^2 \cdot Mg^{\cdot\cdot},$$

und da annähernd jedem $Mg^{\cdot\cdot}$-Ion zwei HCO_3'-Ionen entsprechen

$$2 k_1 k_2 k_4 \cdot CO_2 = k_3 (HCO_3')^3.$$

Durch Einsetzung der bekannten Werte für k_2, k_3 und k_4 (resp. $3{,}04 \cdot 10^{-7}$, $1{,}295 \cdot 10^{-11}$ und $4{,}92 \cdot 10^{-2}$) erhält man

$$\sqrt[3]{k_1} = 0{,}0756 \frac{HCO_3'}{\sqrt[3]{CO_2}}$$

eine Gleichung, in welcher die Konzentration der HCO_3'-Ionen (und demnach der ihnen äquivalente Mg-Gehalt) in den Lösungen mit dem CO_2-Druck verbunden wird.

Nachstehende Tabelle enthält die berechneten Werte von $\sqrt[3]{k_1}$ für verschiedenen CO_2-Druck (Kolonne 1). Bei Berechnung der Konzentration der HCO_3'-Ionen aus den Gesamtlöslichkeiten (Kolonne 2) ist die konstant bleibende Menge des undissoziierten $MgCO_3$ (0,0050 Mole) abzuziehen und der Rest mit dem entsprechenden Werte der elektrolytischen Dissoziation (Kolonne 3) zu multiplizieren. Dadurch sind die unter $Mg^{\cdot\cdot}$ und HCO_3' stehenden Zahlen erhalten worden.

CO_2-Druck (Atmosphäre)	$MgCO_3$ Mol/Lit.	α	$Mg^{\cdot\cdot}$ g-Ion/Lit	HCO_3' g-Ion/Lit	$\sqrt[3]{k_1}$
0,5	0,255	0,62	0,155	0,310	0,0295
1,0	0,325	0,61	0,195	0,390	0,0295
1,5	0,379	0,59	0,221	0,442	0,0291
2,0	0,416	0,58	0,238	0,476	0,0286
2,5	0,444	0,57	0,250	0,500	0,0279
3	0,465	0,56	0,258	0,516	0,0270
4	0,518	0,55	0,284	0,568	0,0270
6	0,612	0,52	0,316	0,632	0,0263

In Anbetracht der möglichen Fehlerquellen zeigen die Werte für $\sqrt[3]{k_1}$ eine befriedigende Übereinstimmung, weisen aber einen Gang auf, der wohl auf die unvollkommene Kenntnis der elektrolytischen Dissoziation und die Nichtgültigkeit des Henryschen Gesetzes bei den höheren Drucken zurückzuführen ist. Unter Benutzung der Zahlen der Versuche 1—4 erhält man für das Löslichkeitsprodukt $Mg^{\cdot\cdot} \cdot CO_3''$ den Wert $25 \cdot 10^{-6}$.

Mit den Alkalimetallen liefert das Magnesium eine Reihe von Doppelcarbonaten; mit Kalium und Ammonium sind Salze vom Typus

$$M^IHCO_3 \cdot MgCO_3 \cdot 4H_2O \text{ sowie } M^I_2CO_3 \cdot MgCO_3 . 4H_2O$$

erhalten worden, während diesen analoge Na-Salze sich nicht darstellen lassen.

Kaliumhydromagnesiumcarbonat, $KHCO_3 \cdot MgCO_3 \cdot 4H_2O$, beansprucht ein erhöhtes Interesse wegen des in Aufnahme gekommenen Magnesia-Pottasche-Verfahrens[146]), nach welchem K_2CO_3 unmittelbar aus dem Staßfurter KCl erzeugt wird. Wird dreifach gewässertes Magnesiumcarbonat in gesättigter KCl-Lösung suspendiert und CO_2 eingeleitet, so scheidet sich das Doppelsalz in kristallinischer Form aus nach

$$3MgCO_3 \cdot 3H_2O + 2KCl + CO_2 = 2KHCO_3 \cdot MgCO_3 \cdot 4H_2O + MgCl_2.$$

Durch Erhitzen mit Wasser unter Druck bei etwa 140° oder durch einfaches Glühen wird das Doppelsalz unter Bildung von Kaliumcarbonat zersetzt.

Das Doppelsalz entsteht ferner, falls eine Mg-Lösung mit überschüssigem Kaliumbicarbonat behandelt wird[147]) etwa nach der Gleichung:

$$MgCl_2 + 3KHCO_3 + 3H_2O = KHCO_3 \cdot MgCO_3 \cdot 4H_2O + 2KCl + CO_2.$$

In Berührung mit kaltem Wasser geht das Doppelsalz zunächst als solches in Lösung, es tritt aber bald Zersetzung ein und $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ (bezw. $MgCO_3 \cdot 5H_2O$) fällt aus:

$$KHCO_3 \cdot MgCO_3 \cdot 4H_2O \rightleftarrows MgCO_3 \cdot 3H_2O + KHCO_3 + H_2O.$$

Wie durch die Pfeile angedeutet, ist diese Umwandlung eine reversible; bei der Einwirkung von Kaliumbicarbonat auf $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ wird umgekehrt das Doppelsalz erhalten.

Die Bedingungen für die Existenz des Doppelsalzes neben Lösung ergeben sich zum Teil aus Löslichkeitsbestimmungen von Auerbach.[141]) Der Mg-Gehalt von an $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ gesättigten $KHCO_3$-Lösungen steigt zuerst mit dem K-Gehalt proportional. Bei einer bestimmten, von der Temperatur abhängigen Konzentration wird die Lösung gleichzeitig an $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ und Doppelsalz gesättigt und bei weiterer Zunahme der $KHCO_3$-Konzentration verschwindet das $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ und die erhaltenen Lösungen sind an Doppelsalz allein gesättigt. Der Mg-Gehalt der an Doppelsalz gesättigten Lösungen sinkt dann beständig, wenn die $KHCO_3$-Konzentration vergrößert wird. Bei graphischer Darstellung hat man zwei sich schneidende Kurvenäste und im Schnittpunkt liegt Sättigung an $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ und Doppelsalz vor. Die Zusammensetzung der an beiden gesättigten Lösungen ist

	K-Gehalt	Mg-Gehalt
15°	0,2681 Mol/Liter	0,0192 Mol/Liter
25°	0,3906 „	0,0196 „
35°	0,5088 „	0,0184 „

Molekulartheoretisch betrachtet hat man in den Lösungen mit einem Gleichgewicht nach dem Schema

$$MgCO_3 + KHCO_3 \rightleftarrows MgCO_3 \cdot KHCO_3$$

oder

$$Mg^{\cdot\cdot} + CO_3'' + HCO_3' \rightleftarrows MgCO_3 \cdot HCO_3' \text{ zu tun.}$$

Die unter dieser Annahme aus den Löslichkeitsdaten berechneten Werte der Komplexkonstante $k = \frac{Mg^{\cdot\cdot} \cdot CO_3'' \cdot HCO_3'}{(MgCO_3 \cdot HCO_3')}$, stimmen gut miteinander überein. Bei 25° erhält man im Mittel $k = 2,6 \cdot 10^{-3}$.

Kaliummagnesiumcarbonat, $K_2CO_3 \cdot MgCO_3 \cdot 4H_2O$, läßt sich ebenfalls durch Digerieren von $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ mit Kaliumbicarbonat-Lösung bei 60—70° in Form von rhombischen Prismen erhalten. Ferner entsteht es[148]) beim Behandeln von $MgCl_2$-Lösung mit überschüssiger konzentrierter K_2CO_3-Lösung. Durch Wasser wird es leicht zersetzt und ist daher nur bei Anwendung konzentrierter Lösung zu erhalten. Mit Wasser aufgekocht bildet es Magnesia alba.

Die analogen Ammoniumsalze entstehen auf ähnliche Weise. Das saure Salz läßt sich nicht so leicht erhalten, wird durch Wasser sofort zersetzt und beim Liegen an der Luft geht es bald unter Abgabe von NH_3, CO_2 und H_2O in $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ über.[148]) Aus Mg enthaltenden Ammoniumcarbonat-Lösungen scheidet sich im allgemeinen das beständigere $(NH_4)_2CO_3 \cdot MgCO_3 \cdot 4H_2O$[149]) ab.

Natriummagnesiumcarbonat, $Na_2CO_3 \cdot MgCO_3$, läßt sich durch anhaltendes Digerieren von Magnesiaalba mit Natriumbicarbonat- oder von $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ mit überschüssiger Natriumsesquicarbonat-Lösung bei 60—70° erhalten.[147]) Es bildet kleine tetragonale Kristalle, die durch kaltes Wasser nur wenig angegriffen werden. Kochendes Wasser wirkt darauf ein, aber immerhin gehen bei 100° und nicht zu langer Einwirkung nur ganz kleine Mengen Na_2CO_3 in Lösung. Bei niederer Temperatur ist das Salz mit 15 Molekülen Wasser durch Auskristallisieren erhalten worden.

Calciummagnesiumcarbonat, $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, kommt als Dolomit in der Natur in hexagonalen Rhomboedern vor. Es wurde früher nicht als definierte Verbindung, sondern als isomorphe Mischung der Komponenten angesehen. Die konstante Zusammensetzung und die nahe Übereinstimmung mit dem äquimolaren Verhältnis spricht jedoch gegen diese Ansicht, und ferner ist jetzt bekannt, daß der Dolomit mit den einfachen Carbonaten nicht isomorph ist, sondern einer anderen Gruppe des trigonalen Systems angehört. Die Dichte des Dolomits stimmt auch mit dem aus den Dichten der Komponenten berechneten Mittel nicht überein und dasselbe gilt auch für andere Eigenschaften. Es gibt jedoch verschiedene Arten von Kalkspat, welche relativ kleine Mengen von $MgCO_3$ in wirklicher isomorpher Mischung enthalten. In solchen aber beträgt der Gehalt an $MgCO_3$ höchstens einige Prozente.

Im Laboratorium läßt sich die Doppelverbindung durch Erhitzen von $CaCO_3$ mit Bittersalz im zugeschmolzenen Glasrohr bei 200°, oder durch mehrstündiges Glühen von $CaCO_3$ und $MgCl_2$ im verschlossenen Eisengefäß[150]), wobei CO_2 nicht zu entweichen vermag, darstellen. Beim Glühen verliert der Dolomit Kohlensäure; durch Wasser sowie kalte verdünnte Säuren wird er kaum merklich verändert; allerdings zeigt die Formation der Dolomitalpen, daß merkliche Wasserlöslichkeit vorhanden ist. Auf 400° erhitzt und nach Abkühlen mit Wasser in Berührung gebracht, bildet sich eine harte, zementartige Masse.

Magnesiumsilicate. Unter den im Mineralreiche vorkommenden Kieselsäureverbindungen sind die meisten als Derivate der Polykieselsäuren anzusehen, doch finden sich Salze der Ortho- und Metakieselsäure vor.

Obgleich die eigentliche Konstitution dieser Mineralsilicate nicht bekannt ist, ist es gelungen, einige derselben im Laboratorium darzustellen. Die in wässriger Lösung der Alkalisilicate auf Zusatz von Mg-Lösung sich bildenden gallertartigen Niederschläge sind wohl Magnesiumsilicate, und es soll auf diese Weise die Verbindung $MgSi_2O_5 \cdot 2H_2O$ sowie das normale Metasilicat $MgSiO_3 \cdot xH_2O$ erhalten werden. Diese sind aber den natürlichen Silicaten gegenüber von geringem Interesse.

Olivin Mg_2SiO_4 und Enstatit $MgSiO_3$ sind als die normalen Mg-Salze der Ortho- bezw. Metakieselsäure anzusehen. Ersteres bildet rhombische Kristalle oder derbe Massen, die öfters durch Beimengungen schön gefärbt sind und als Edelsteine Verwendung finden. Der Olivin ist durch Erhitzen einer Mischung von Magnesia, Kieselsäure und Borsäure, oder durch Zusammenschmelzen von den zwei ersten mit Chlormagnesium, und der Enstatit auf ähnliche Weise synthetisch dargestellt worden.

Talk und Steatit (Speckstein) haben dieselbe prozentische Zusammensetzung und unterscheiden sich nur im physikalischen Habitus voneinander. Chemisch sind sie als das saure Salz der Metakieselsäure von der Formel

$Mg_3H_2(SiO_3)_4$ aufzufassen. In reinem Zustand bildet der Talk ein schneeweißes sehr weiches Material, das eine deutliche kristallinische Struktur aufweist. Es findet vielfache Anwendung z. B. als Schmier- und Poliermittel bei der Papierfabrikation, zum Zeichnen auf Glas, Tuch usw.

Steatit ist eine dichte, massive, weniger deutlich kristallinische Modifikation des Talkes und dient außerdem zu Skulpturarbeiten, zur Herstellung von Schachtofengestellen, Herdmauern usw.

Serpentin ist wesentlich ein Magnesiumsilicat, welches in reinem Zustande der Formel $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ entspricht. Seinem chemischen Verhalten nach kann es als ein basisches Orthosilicat aufgefaßt und durch die Formel $Mg_2(MgOH)H_3(SiO_4)_2$ dargestellt werden. Als Mineral ist es gewöhnlich durch fremde Metalle (Eisen) dunkelgrün oder rötlich gefärbt und verschiedenartig gesprenkelt; es findet zur Herstellung von Kunstgegenständen vielfache Anwendung. An frischer Bruchfläche ist es ziemlich weich, erhärtet aber beim Liegen an der Luft. Ferner dient es zur Darstellung von Mg-Salzen und wegen seiner Beständigkeit bei hoher Temperatur wird es zum Aufbau von Ofenmauern verwendet.

Meerschaum (Sepiolit) ist in reinem Zustand ein Silicat der Zusammensetzung $2MgO \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$. Es kommt in kompakten Massen von weißer oder grauweißer Farbe vor, und wird öfters von Magnesit begleitet. Es ist ein leichtes (spez. Gew. 0,99—1,28) und ziemlich weiches Mineral (Härte 2—2,5) und dient zu Schnitzereien, zur Herstellung von Pfeifenköpfen und Zigarrenspitzen, als Zusatz bei der Porzellanfabrikation usw.

Asbest (Amianth), eine Art Amphibol, ist in chemischer Hinsicht ein Silicat, in dem Mg und Ca die wesentlichen basischen Bestandteile bilden. In sehr reiner Form kommt es als Bostonit[151]) in Kanada vor. Er wird vielfach zur Fabrikation feuerbeständiger Materialien gebraucht.

Magnesiumborate. An Borsäure gebunden tritt Magnesium in der Natur in mehreren, manchmal ziemlich komplizierten Verbindungsformen auf, so z. B. als Pinnoit $MgB_2O_4 \cdot 3H_2O$, Kaliborit $KMg_2B_{11}O_{19} \cdot 9H_2O$ und Boracit $2Mg_3B_8O_{15} \cdot MgCl_2$, die alle im Staßfurter Lager vorkommen. Das Orthoborat $3MgO \cdot B_2O_3$ ist ebenso wie das Pyroborat $2MgO \cdot B_2O_3$ auf pyrochemischem Wege[151a]) erhalten worden, auf nassem Wege lassen sich das Metaborat sowie verschiedene Polyborate synthetisch darstellen.

Das Salz $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$[152]) erhält man durch Absättigen einer Borsäure-Lösung mit Magnesia in der Wärme und Einengen der Lösung bei 60—70°.

Das Metaborat $MgO \cdot B_2O_3 \cdot 8H_2O$[152]) scheidet sich als weißer amorpher Niederschlag ab, wenn eine Mg-Lösung in der Wärme mit der äquivalenten Menge Borax versetzt wird.

Wird diese Verbindung in Berührung mit wasseranziehenden Mitteln, etwa konzentrierter $MgCl_2$-Lösung, längere Zeit auf dem Wasserbade behandelt, so wandelt sich dieselbe in feine Nadeln von Pinnoit $MgO \cdot B_2O_3 \cdot 3H_2O$[152]) um. Um Verzögerungen auszuschließen, gibt man zu Anfang eine Spur Pinnoit in die Lösung. Längeres Erhitzen des Oktohydrats für sich allein bei 100° führt auch zum Pinnoit.

Kaliborit tritt im Salzlager neben Pinnoit und Kainit auf, und diese Tatsache führt zu der Ansicht, daß derselbe als Umwandlungsprodukt des Pinnoits unter dem Einfluß einer an Kainit gesättigten Lösung aufzufassen ist. Dementsprechend ist gefunden worden, daß Pinnoit, Chlorkalium und

Borsäure bei 100^0 aufeinander unter Bildung von Kaliborit wirken. Dieser Beobachtung gemäß wird zur Darstellung eine Kaliumborat und Chlormagnesium enthaltende Lösung auf 100^0 erwärmt, und Borsäure und Chlorkalium in berechneten Mengen hinzugegeben[153]); nach tagelangem anhaltenden Erwärmen wandelt sich das am Boden befindliche Salz in Kaliborit um. Die konsequente Ausarbeitung solcher Darstellungsmethoden unter sachgemäßer Anwendung der Hilfsmittel der Gleichgewichtslehre bildet ein schönes Beispiel von der Möglichkeit der Laboratoriumsdarstellung vieler in der Natur vorhandenen komplexen Körper.

Boracit tritt in der Carnallitregion im Staßfurter Lager auf. Derselbe ist künstlich dargestellt worden, erstens auf trockenem Wege durch Zusammenschmelzen von Magnesia, Borsäure, $MgCl_2$ und NaCl, und zweitens auf nassem Wege[154]) durch Erhitzen von Borax mit Chlormagnesium und wenig Wasser im verschlossenen Rohre bei $270-280^0$ C.

Diese Entstehungsweisen sind bei der natürlichen Bildung im Salzlager ausgeschlossen und die künstliche Nachbildung des Naturprozesses ist noch nicht gelungen.

Beim Erhitzen unterliegt der Boracit einer eigentümlichen Umwandlung, indem die rhombischen Kristalle bei etwa 260^0 plötzlich regulär werden.[155]) Die Umwandlung zeigt sich sehr scharf vermittels des Polarisationsmikroskops und gibt sich auch durch eine Wärmeabsorption zu erkennen. Versuche mit dem Dilatometer haben gezeigt, daß die Temperatur der Umwandlung bei 266^0 liegt und von einer Volumabnahme begleitet wird.[156])

Magnesiumformiat, $Mg(HCO_2)_2 \cdot 2H_2O$, bildet rhombische Prismen und Oktaeder, welche sich in ca. 13 Teilen Wasser auflösen; im Alkohol sind sie weniger löslich.

Leitvermögen	v = 32	64	128	256	512	1024[33])
25^0 Äqu.-Leitf.	85,5	91,0	95,6	99,1	101,3	103,9

Magnesiumacetat, $Mg(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$, scheidet sich in monoklinen Kristallen beim Einengen einer Lösung ab. Die wässrige Lösung ist imstande, erhebliche Mengen Magnesia aufzunehmen. Möglicherweise bildet sich ein dem Berylliumsalz ähnliches basisches Acetat, welches in der Lösung nur wenig ionisiert wird oder komplexe Ionen liefert.

Die basische Lösung wirkt stark antiseptisch und wird unter dem Namen „Sinodor" in den Handel gebracht.

Leitvermögen	v = 32	64	128	256	512	1024[35])
25^0 Äqu.-Leitf.	71,5	77,1	81,5	85,0	87,6	90,0

Magnesiumoxalat, $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$, ist in Wasser nur wenig löslich, bei 18^0 im Liter 2,7 Millimol = 300 mg (anhydr.)[44a]); in den starken Säuren löst es sich aber leicht auf, da die freie lösliche Oxalsäure nur mäßig dissoziiert ist.

Durch Eintragen von aufgeschlämmtem $Mg(OH)_2$ in eine Oxalsäurelösung bis zur Sättigung lassen sich etwa zehnprozentige Lösungen des Oxalats erhalten; dieses bedeutet eine etwa 300malige Übersättigung.[157]) Aus solchen übersättigten Lösungen fällt das Oxalat nur sehr langsam und allmählich aus.

Leitvermögen 18^0 C.

	v = 4,78	12,0	29,9	74,7	187	467[157])
Äqu.-Leitf.	9,89	13,54	18,88	26,60	37,17	50,6

Das Äquivalent-Leitvermögen nimmt bei zunehmender Konzentration abnorm schnell ab. Während das Leitvermögen von 0,2 normalem $MgSO_4$ gleich 0,38 vom maximalen Wert gefunden wird, beträgt das Verhältnis im

Falle von 0,2 normalem MgC_2O_4 nur 0,09. Abnorm groß ist auch die Änderung des Temperaturkoeffizienten mit der Konzentration. Diese Eigenschaften finden wohl ihre Erklärung in der besonderen Konstitution der Lösungen; es bilden sich selbstkomplexe (polymerisierte) Moleküle, deren Zahl mit zunehmender Konzentration des als Neutralteil fungierenden MgC_2O_4 schnell ansteigt. Vielleicht ist aber auch ein Teil des Salzes in kolloider Form in Lösung.

Magnesiumtartrat, $MgC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, scheidet sich aus konzentrierter Mg-Lösung auf Zusatz von Alkalitartrat ab. Bei 15,6° löst sich ein Teil Salz in 124 Teilen Wasser. Das saure Salz $Mg(C_4H_5O_6)_2$ ist ebenfalls nur mäßig löslich, bei 15,6° sind dazu 52 Teile Wasser nötig. Mehrere Doppeltartrate sind bekannt, z. B.

$K_2C_4H_4O_6 \cdot MgC_4H_4O_6 \cdot 8H_2O$ und $Na_2C_4H_4O_6 \cdot MgC_4H_4O_6 \cdot 10H_2O$.

Leitvermögen	v = 32	64	128	256	512	1024[33])
25° Äqu.-Leitf.	54,9	64,1	74,0	82,6	90,1	95,9

Magnesiumcitrat, $Mg_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 14H_2O$, erhält man als Kristallkruste durch Auflösen von Magnesia in der äquivalenten Menge Zitronensäure und Einengen der Lösung bei etwa 50°. Es ist in Wasser sehr löslich und findet Anwendung in der Medizin.

Leitvermögen 25°.

v =	32	64	128	256	512	1024[33])
Äqu.-Leitf.	21,4	23,4	25,2	27,5	30,1	34,1

Die Zunahme der äquivalenten Leitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung ist viel kleiner als nach der Ostwald-Waldenschen Regel zu erwarten wäre, und man hat es wohl hier mit einem komplexen Ionisierungsfall zu tun.[158])

The University, Leeds. Dezember 1904.

Literatur.

1) **Puettner**, D.R.P. Nr. 31319.
2) **Petitjean**, Dinglers Journ. **148**, 371, 1858.
3) Jour. Ch. méd. **6**, 141, 1830, siehe auch **Liebig**, Pogg. Ann. **19**, 137, 1830.
4) Comptes Rendus **44**, 394, 1857; Lieb. Ann. **101**, 359, 1857, siehe auch Ann. Chim. Phys. [3] **67**, 340, 1863.
5) Vergl. Dinglers Jour. **170**, 115, 1863.
6) Ann. Chim. Phys. [2] **48**, 344, 1831.
7) **Gerhard**, Engl. Pat. Nr. 16691.
8) Lieb. Ann. **82**, 137, 1852. Pogg. Ann. **92**, 648, 1854.
9) Vergl. **Matthiessen**, Jour. Chem. Soc. **8**, 107, 1855.
10) **Gräzel**, D.R.P. Nr. 26962.
11) Vergl. **Borchers**, Elektrometallurgie, 2. Auflage, 1895, S. 15.
12) **Jännigen**, D.R.P. 80944. — Zeit. f. angewan. Chem. **317**, 1895.
13) **Meyer**, Berl. Ber. **20**, 497, 1887.
14) **Ditte**, Comptes Rendus **73**, 108, 1871.
15) **Lorenz**, Wied. Ann. **13**, 422 u. 582, 1881.
16) Pogg. Ann. **108**, 266, 1859. — Phil. Trans. **149**, 920, 1859; siehe auch Troost Cosmos, Vol I, 503, 1865.
17) **Rogers**, Sill. Jour. [3] **43**, 301, 1892.
18) **Kessler**, Berl. Ber. **2**, 369, 1869. — **Wartha**, Berl. Ber. **4**, 94, 1871. — **Uhl**, Berl. Ber. **23**, 2154, 1890.
19) **Winkler**, Berl. Ber. **23**, 44 u. 120, 1890.
20) **Szarvasy**, Berl. Ber. **30**, 305 u. 806, 1897.
21) **Lemoine**, Comptes Rendus **129**, 291, 1899. — **Kahlenberg**, Jour. Amer. Chem. Soc. **25**, 380, 1903.
22) **Ericson-Aurén** u. **Palmaer**, Zeit. phys. Chem. **39**, 1, 1902; **45**, 182, 1903.
23) **Phipson**, Proc. Roy. Soc. **13**, 217, 1864; siehe auch **Dammer**, Handbuch II, **2**, 411.
24) **Campetti**, Nuovo Cimento [5] **2**, 268.
25) **Warren**, Chem. News **60**, 187, 1889.
26) **Neumann**, Zeit. phys. Chem. **14**, 229, 1894.
27) **Wilsmore**, Zeit. phys. Chem. **35**, 291, 1900.
28) **Pincussohn**, Zeit. anorg. Chem. **14**, 387, 1897.
29) **Clark**, Lieb. Ann. **78**, 369, 1851; **Isambert**, Comptes Rend. **66**, 1259, 1868.
30) **Bredig**, Zeit. phys. Chem. **13**, 191, 1894.
31) **Noyes**, Zeit. phys. Chem. **9**, 618, 1892.
32) Pogg. Ann. **106**, 385, 1895.
33) Vergl. **Kohlrausch** und **Holborn**, Leitvermögen der Elektrolyte, 1898.
34) **Denison**, Zeit. phys. Chem. **44**, 575, 1903; siehe auch **Steele**, Phil. Trans. **198** A, 105, 1902 oder Ostw. Ztschr. **40**, 689, 1902 und **Masson**, Zeit. phys. Chem. **29**, 501, 1899.
35) **Kümmell**, Ztschr. f. Elektrochem. **9**, 975, 1903.
36) **Ley**, Zeit. phys. Chem. **30**, 199, 1899.
36a) **Kohlrausch**, Zeit. phys. Chem. **44**, 197, 1903.
37) **Lovén**, Zeitg. anorg. Chem. **11**, 404, 1896; vergl. auch **Treadwell**, Zeit. **37**, 326, 1904.

38) Herz und Muhs, Zeit. anorg. Chem. **38**, 138, 1904.
39) Schaffgotsch, Pogg. Ann. **104**, 482, 1858; **106**, 294, 1859.
40) Herz u. Drucker, Z. anorg. Chem. **26**, 347, 1901.
41) Winkler, Berl. Ber. **24**, 1966, 1891.
42) Löhr, Lieb. Ann. **261**, 72, 1891.
43) Fleck, Lieb. Ann. **276**, 129, 1893.
44) Grignard, Comptes Rend. **130**, 1322, 1900; 132, 558, 1901; Grignard u. Tissier, Comptes Rend. **132**, 683, 1901; Grignard, Ann. Chim. Phys. (7) **24**, 433, 1901.
44a) Kohlrausch, Z. physik. Chem. **50**, 356, 1904.
45) Röder, Dissertation Göttingen 1863; Dammer, Handbuch II, 2, 423.
46) Duboin, Comptes Rend. **120**, 678, 1895.
47) Tissier, Comptes Rend. **56**, 848, 1863.
48) Geuther, Jahresbericht **173**, 1865.
49) Gay-Lussac u. Thénard, Recherches **2**, 143.
50) Bussy, J. ch. méd. **6**, 142, 1830.
51) Döbereiner, Schw. Jour. **28**, 90, 1820; Liebig, Pogg. Ann. **19**, 137, 1830.
52) Solvay, D. R.-P. Nr. 51084.
53) Reychler, D. R.-P. Nr. 51450.
54) van't Hoff u. Meyerhoffer, Zeit. phys. Chem. **27**, 75, 1898.
55) van't Hoff u. Dawson, Zeit. phys. Chem. **22**, 598, 1897.
56) Ditte, Ann. Chim. Phys. [5] **22**, 560, 1881.
56a) Jones, Amer. Chem. Journ. **23**, 89, 1900.
57) Pogg. Ann. **98**, 161, 1856.
58) van't Hoff und Meyerhoffer, Zeit. phys. Chem. **30**, 64, 1899.
59) Fourcroy, vgl. Gmelin, Handbuch, 5. Aufl. 2. Bd., S. 226; v. Hauer, Jour. f. prakt. Chem. **63**, 434, 1854.
60) van't Hoff u. Kenrick, Sitzungsber. Berl. Akad. 508, 1897.
61) van't Hoff u. Dawson, Zeit. phys. Chem. **39**, 27, 1902.
62) Sorel, Comptes Rend. **65**, 102, 1867.
63) Bender, Lieb. Ann. **159**, 341, 1871.
64) Davis, Chem. News **25**, 258, 1872.
65) Krause, Lieb. Ann. **165**, 38, 1873.
66) André, Comptes Rend. **94**, 144, 1882.
67) Panfilow, Jour. russ. phys.-chem. Ges. **26**, 231, 1894.
68) Rose, Pogg. Ann. **83**, 450, 1851.
69) vergl. Deville, Comptes Rend. **61**, 975, 1865; Ditte, Comptes Rend. **73**, 191, 1871.
70) Kohlrausch u. Rose, Wied. Ann. **53**, 14, 1894.
71) vergl. Dammer, Handbuch II, **2**, 414.
72) Ditte, Comptes Rend. **73**, 270, 1861; Moissan, Comptes Rend. **118**, 506, 1894.
73) Caron, Comptes Rend. **66**, 850, 1868.
74) Moissan, Comptes Rend. **115**, 1031, 1892.
74a) Hinz, D.R.P. Nr. 151129.
75) Reichel, Journ. f. prakt. Chemie **12**, 55, 1875.
76) Briegleb u. Geuther, Lieb. Ann. **123**, 236, 1862.
77) Mourlot, Comptes Rend. **127**, 180, 1898.
78) Frémy, Ann. Chim. Phys. [3] **38**, 324, 1853.
79) Pelouze, Ann. Chim. Phys. [4] **7**, 172, 1866.
80) Thomsen, Pogg. Ann. **140**, 526, 1870.
81) Smits Rec. Trav. Pays-Bas. **15**, 135, 1896.
82) Parkinson, Journ. Chem. Soc. **20**, 127 u. 309, 1867.
83) Bunsen, Lieb. Ann. **138**, 292, 1866.
84) Gautier, Comptes Rend. **128**, 1167, 1899.
85) Berthelot, Ann. Chim. Phys. [6] **9**, 385, 1886.
86) Comptes Rend. **126**, 302, 1898.
87) Lieb. Ann. **107**, 113, 1858.
88) Geuther, Journ. prakt. Chem. **95**, 424, 1865.
89) Gattermann, Berl. Ber. **22**, 186, 1889.
90) Jones, Journ. Chem. Soc. **35**, 42, 1879.
91) Jones u. Taylor, Journ. Chem. Soc. **39**, 213, 1881.

92) Bolley, Journ. prakt. Chem. **99**, 329, 1866.
93) Vergl. Wächter, Journ. prakt. Chem. **30**, 325, 1843.
94) Rammelsberg, Pogg. Ann. **52**, 89, 1841.
95) Schweizer, Amer. Chem. Journ. **1**, 296, 1871.
96) Fritsche, Pogg. Ann. **42**, 577, 1837.
97) Vergl. Dammer, Handbuch II, **2**, 428.
98) Frowein, Zeit. physikal. Chem. **1**, 13, 1887.
99) Loewel, Ann. Chim. Phys. [3] **43**, 405, 1855.
100) Vgl. Ostwald, Grundlinien der Anorganischen Chemie, S. 215.
101) Boisbaudran, Ann. Chim. Phys. [4] **18**, 260, 1869.
102) van't Hoff und Estreicher, Sitzungsber. Berl. Akad. S. 487, 1898.
103) van't Hoff, Meyerhoffer u. Smith, Sitzungsber. Berl. Akad. S. 1034, 1901.
104) Wagner, Zeit. phys. Chem. **5**, 31, 1890.
105) Arrhenius, Zeit. phys. Chem. **2**, 461, 1888.
106) Kohlrausch u. Hallwachs, Wied. Ann. **53**, 14, 1894.
107) van der Heide, Zeit. phys. Chem. **12**, 416, 1893.
108) van't Hoff u. Williams, Sitzungsber. Berl. Akad. S. 808, 1898.
109) van't Hoff, Meyerhoffer u. Cottrell, Sitzungsber. Berl. Akad. S.276, 1902.
110) Mallet, Min. Mag. **12**, 159, 1899.
111) Precht, Chemische Industrie **3**, 418, 1880.
112) Schmidt, Lieb. Ann. **98**, 273, 1856.
113) van Deventer, Zeit. phys. Chem. **1**, 165, 1887; Roozeboom, Zeit. phys. Chem. **2**, 513, 1888.
114) van't Hoff u. O'Farelly, Sitzungsber. Berl. Akad. S. 370, 1902.
115) Kubierschky u. van't Hoff, Sitzungsber. Berl. Akad. S. 404, 1902.
116) Meyerhoffer, Zeit. anorg. Chem. **34**, 145, 1903.
117) Rammelsberg, Pogg. Ann. **56**, 303, 1842.
118) Keßler, Pogg. Ann. **74**, 282, 1848.
119) Graham, Schweig. Journ. **55**, 195.
120) Funk, Berl. Ber. **32**, 96, 1899.
121) Vogel, Zeit. anorg. Chem. **35**, 385, 1903.
122) Rose, Pogg. Ann. **9**, 28, 1827.
123) Vergl. Dammer, Handbuch II, **2**, 436.
124) de Schulten, Bull. Soc. Chim. **3**, 724, 1903.
125) Debray, Ann. Chim. Phys. (3) **61**, 430, 1860.
126) Schaffner, Lieb. Ann. **50**, 145, 1844.
127) Reischauer, Jahresber. **175**, 1865.
128) Vergl. Ladenburg, Handwörterbuch **7**, 23.
129) Stoklasa, Zeit. anorg. Chem. **1**, 307, 1892.
130) Ebermayer, Jour. prakt. Chem. **60**, 41, 1853.
131) Schröcker und Violet, Lieb. Ann. **140**, 229, 1866.
132) Ladenburg, Handwörterbuch **7**, 20.
133) Maddrell, Lieb. Ann. **61**, 62, 1847.
134) Fleitmann, Pogg. Ann. **78**, 259, 1849.
135) Schiefer, Lieb. Ann. **112**, 88, 1859.
136) Vergl. Dammer, Handbuch II, **2**, 444.
137) Sénarmont, Lieb. Ann. **80**, 215, 1850.
138) Fritsche, Pogg. Ann. **37**, 306, 1836. — Nörgaard, siehe Dammer, Handbuch II, **2**, 444.
139) Nörgaard, loc. cit. — Knorre, Zeit. anorg. Chem. **34**, 260, 1903.
140) Monhaupt, Chem. Zeit. **74**, 868, 1904.
141) Auerbach, Zeit. f. Elektrochemie **10**, 161, 1904.
142) Vergl. Muspratt, Handbuch der technischen Chemie, **4**, 1071.
143) Pattinson, Dinglers Polytech. Journ. **209**, 467, 1873.
144) Bodländer, Zeit. phys. Chem. **35**, 23, 1900.
145) Vergl. Engel, Comptes Rend. **100**, 144, 1885.
146) C. R. Engel, D. R.-P. 15218.
147) Berzelius, Ann. Chim. Phys. [2] **14**, 370, 1820; Knorre, Zeit. anorg. Chem. **34**, 260, 1903.
148) Deville, Ann. Chim. Phys. [3] **33**, 87, 1851.

149) Favre, Ann. Chim. Phys. [3] **10**, 474, 1844; Schaffgotsch, Pogg. Ann. **104**, 482, 1858.
150) Vergl. Durocher, Comptes Rend. **33**, 64, 1851.
151) Vergl. Thorpe u. Muir, Dictionary of Applied Chemistry.
151a) Guertler, Ztschr. anorg. Chem. **40**, 236 u. 354, 1904.
152) van't Hoff u. Bruni, Sitzungsber. Berl. Akad. S. 805, 1902; vergl. auch Wöhler, Pogg. Ann. **28**, 525, 1833.
153) van't Hoff, Sitzungsber. Berl. Akad. S. 1008, 1902.
154) de Gramont, Comptes Rend. **111**, 43, 1890.
155) Mallard, Journ. de Physique [2] **11**, 261, 1883.
156) Meyerhoffer, Zeit. phys. Chem. **29**, 661, 1899.
157) Kohlrausch u. Mylius, Sitzber. Berl. Akad. S. 1223, 1904.
158) Walden, Ztschr. physik. Chem. **1**, 529, 1887.

Magnesium

Chronologische Übersicht der Zitate.

1820—1829: 51, 122, 147.
1830—1839: 3, 6, 50, 51, 96, 138, 152.
1840—1849: 93, 94, 117, 118, 126, 133, 134, 149.
1850—1854: 8, 29, 59, 68, 78, 130, 135, 137, 148, 150.
1855—1859: 2, 4, 9, 16, 32, 39, 57, 87, 99, 112, 149.
1860—1864: 4, 5, 23, 29, 45, 47, 72, 76, 125.
1865—1869: 16, 18, 48, 62, 69, 73, 79, 82, 83, 88, 92, 101, 127, 131.
1870—1874: 14, 18, 63, 64, 65, 69, 80, 95, 143.
1875—1879: 75, 90.
1880—1884: 15, 56, 66, 91, 111, 155.
1885—1889: 13, 25, 85, 89, 98, 105, 113, 145, 158.
1800—1894: 17, 18, 19, 26, 30, 31, 41, 42, 43, 67, 72, 74, 104, 106, 107, 129, 154.
1895—1899: 11, 12, 20, 21, 28, 33, 34, 36, 37, 46, 54, 55, 58, 60, 77, 81, 84, 86, 102, 108, 110, 120, 156.
1900: 27, 44, 56a, 144.
1901: 40, 44, 103.
1902: 22, 24, 34, 61, 109, 114, 115, 152, 153.
1903: 21, 22, 34, 35, 36a, 37, 116, 121, 124, 139.
1904: 38, 44a, 74a, 140, 141, 151a, 157.

Atomgewicht des Magnesiums[1], Mg = 24,36 (O = 16) (I. A. G. K.).

A) Wahl des Atomgewichts.

Das H-Äquivalent des Magnesiums ist von der Ordnung 12.

Berzelius nahm zunächst die Existenz der sog. Sesquioxyde R_2O_3 nicht an, sondern gab ihnen die Formel RO_3. Deshalb mußten unsere Oxyde RO durch die Formel RO_2 ausgedrückt werden. Unter der Annahme von MgO_2 würde das Atomgewicht Mg = 48 betragen. Als jedoch Berzelius die Existenz der Oxyde R_2O_3 zuließ, wurde die Formel der Magnesia MgO. Seit der zweiten Dekade des 19. Jahrhunderts zweifelte niemand an dieser Formel. Darnach war das „Äquivalent" des Magnesiums im Sinne Gmelins = 12. Was das Atomgewicht anbelangt, so gab es noch zu Anfang der 60er Jahre Chemiker, welche das Oxyd Mg_2O schrieben und Mg = 12 (O = 16) annahmen. Seit etwa Mitte der 60er Jahre wird das Atomgewicht allgemein zu Mg = 24 angenommen. Dieses Atomgewicht befindet sich in Übereinstimmung

1. mit dem Gesetze von Avogadro, resp. der Ausdehnung desselben durch van't Hoff auf Lösungen. Einige Magnesiumverbindungen zeigen in Lösungen ein abnormes Verhalten, welches wahrscheinlich auf einer Komplexbildung beruht. Siehe darüber z. B. Ostwald II, 1,667. Für die gegenwärtige Frage ist der Umstand maßgebend, daß nach Walden das Leitfähigkeitsgefälle der äquivalenten Lösung des $MgSO_4$ zwischen $^1/_{32}$ n und $^1/_{1024}$ n $\Delta = 41{,}0$ beträgt. Diese Zahl dividiert durch das Produkt der Valenzen gibt 10,25, d. h. den normalen Wert der Ostwaldschen Valenzregel. Daraus folgt, daß die Magnesiumionen zweiwertig sind, aber weder einwertig, noch dreiwertig;
2. mit der Regel von Dulong-Petit. Die Atomwärme des Magnesiummetalls ist = 6,0;
3. mit der Lehre vom Isomorphismus; Mg ist isomorph mit Fe^{II}, Zn^{II}, Mn^{II} etc.
4. mit dem periodischen Gesetz; denn die Eigenschaften des Magnesiums und seiner Verbindungen entsprechen der Stellung desselben: II—3 (II. Gruppe, 3. Reihe), sie sind periodische Funktionen des Atomgewichts Mg = 24.

B) Bestimmung des Atomgewichts.

Da nur die zwei zuletzt angeführten Atomgewichtsbestimmungen des Magnesiums (Marignac, Richards und Parker) zu unserer jetzigen genauen Zahl führten, so können wir die mehr ein historisches Interesse besitzenden früheren Bestimmungen des Atomgewichts nur kurz anführen. Die Zahl der Bestimmungen ist, mit Rücksicht darauf, daß die genaue Kenntnis

des Atomgewichts des Magnesiums von praktischer Bedeutung ist, eine verhältnismäßig große.

1. Berzelius[2]) analysierte, wie in einer Anzahl anderer ähnlicher Fälle, das Sulfat, indem er die Schwefelsäure (SO_3) als Bariumsulfat fällte und erhielt Mg = 25,24. Er führte auch eine Synthese des Sulfats aus dem Oxyd aus und erhielt Mg = 24,20. Er nimmt an Mg = 25,24 (1814), Mg = 25.33 (1818) und später findet er Mg = 25,28. Gay-Lussac[3]) findet durch Analyse des Bittersalzes Mg = 23,46 (23,62 nach Richards).

2. Scheerer[4]) bestimmte den SO_3-Gehalt im wasserfreien Magnesiumsulfat als Bariumsulfat. Er gibt nur Verhältniszahlen an, aus denen sich Mg = 24,16 ergibt. Als er von Berzelius darauf aufmerksam gemacht wurde, daß das Bariumsulfat Magnesiumsulfat „mitreißt", führte er[5]) eine Korrektion ein, welche das Atomgewicht auf Mg = 24,20 erhöhte.

3. Jacquelain[6]) stellte zunächst neutrales, wasserfreies Magnesiumsulfat dar. Dasselbe wog 1,466 und hinterließ nach intensivem Glühen 0,492 g MgO. Dieses wurde in das wasserfreie Sulfat zurückverwandelt und dasselbe wog 1,466 g. Daraus berechnet sich die ziemlich genaue Zahl Mg = 24,44, doch ist zu bedauern, daß nur ein einziger Versuch vorliegt. Jacquelain erhielt ferner aus 1,464 g $MgSO_4$ = 2,838 g $BaSO_4$ = 0,9731 g SO_3 und 0,4909 g MgO. Daraus ergibt sich Mg = 24,39 oder nach Einführung der Scheererschen Korrektion, Mg = 24,43. Die erstere Zahl liegt unserer genauen Zahl merkwürdig nahe.

4. Macdonell[7]) bestimmt zunächst den Wassergehalt des Magnesiumsulfat-Heptahydrats (6 Versuche, die zwischen 51,13—51,29 Proz. schwanken). Ferner bestimmt er, mittels der Bariumsulfatmethode, den Schwefelsäuregehalt des „wasserfreien" Salzes (5 Versuche, SO_3 = 66,64—66,73 Proz). Es werden noch andere Data in Grains angeführt. Aus den angegebenen Daten ergibt sich Mg = 24,30.

5. Svanberg und Nordenfeldt[8]) stellten durch Trocknen des Magnesiumoxalats bei 100—105° das Dihydrat $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$ dar und dasselbe hinterließ bei starkem Glühen Magnesiumoxyd. Es wurden 4 Versuche ausgeführt, in denen 6,2216—7,2634 g Oxalat angewandt und 1,7027—1,9872 g MgO erhalten wurde. MgO = 27,359—27,375 Proz., im Mittel 27,6635 Proz. Daraus Mg = 24,72.

In drei Versuchen wurde das erhaltene MgO in $MgSO_4$ umgewandelt, und es wurden im Mittel aus 100 MgO 296,671 $MgSO_4$ erhalten. Daraus ergibt sich die ebenfalls zu hohe Zahl Mg = 24,71.

6. Bahr[9]) führte eine aus dem Olivin eines sibirischen Meteoriten erhaltene Magnesia in das Sulfat über. Er führte 3 Versuche mit 1,0784 bis 2,0459 g MgO aus und erhielt 3,1925—5,0157 g $MgSO_4$ oder aus 100 MgO = 296,20 $MgSO_4$. Daraus ergibt sich Mg = 24,77.

7. Eine sehr ausgedehnte und eingehende Untersuchung wurde 1850 von Marchand und Scheerer[10]) veröffentlicht. Ihr Plan ging darauf hinaus, im Magnesit den Magnesiagehalt, also das Verhältnis $MgCO_3$: MgO zu bestimmen. Es wurden Magnesite von Snarum und von Frankenstein zur Untersuchung gewählt. Da dieselben nicht nur Kieselsäure, sondern auch Eisen enthielten, so wurden diese Bestandteile möglichst genau bestimmt und als SiO_2, $FeCO_3$ in Abzug gebracht.

Zur Atomgewichtsbestimmung wurde das gewogene Mineral bei 300°

getrocknet und da es dabei geringe Mengen CO_2 verlor, so wurden dieselben genau bestimmt. Dagegen hielt das Mineral noch Spuren von Wasser zurück. Das Mineral wurde dann durch Erhitzen zur Weißglut in das Oxyd übergeführt, doch ergab sich, daß das letztere noch geringe Mengen CO_2 zurückhält, welche ebenfalls genau bestimmt werden mußten.

In der ersten Reihe wurden vier Versuche ausgeführt, wobei 15,2—17,8 g betragende Mengen Magnesit verwendet wurden. Das korrigierte Verhältnis ist 100 $MgCO_3$: 47,681 MgO. — Die zweite Reihe enthält 7 Versuche, wobei 6,8195—38,8912 g $MgCO_3$ verwendet wurden. Die Prozente MgO schwanken zwischen 47,599—47,675 und betragen im Mittel 47,650. Die dritte Reihe bezieht sich auf ein sehr reines Material. In vier Versuchen wurde 4,2913 bis 27,8286 g Magnesit verwendet und 2,0436—13,2539 g MgO erhalten. In Prozenten: 47,622 - 47,648 MgO = 47,642 im Mittel. Daraus Mg = 24,04.

Im Jahre 1858 entdeckte Scheerer[11]), daß in den früheren Versuchen in den angewandten Magnesiten ein geringer, als Oxalat nicht nachzuweisender Kalkgehalt übersehen wurde. Derselbe beträgt in dem Mineral von Snarum 0,430 Proz., in dem von Frankenstein 0,225 Proz. Nach Anbringung dieser Korrekturen ergibt sich das Verhältnis 100 $MgCO_3$: 47,627 MgO. Daraus berechnet sich Mg = 24,01.

8. Im Jahre 1859 führte Dumas[12]) eine eingehende Untersuchung aus, die jedoch ein wenig genaues Resultat ergab. Magnesiumchlorid wurde im Chlorwasserstrome erhitzt und der überschüssige Chlorwasserstoff durch Erhitzen im Kohlensäurestrome entfernt. Das gewogene Chlorid wurde in Wasser gelöst und der Chlorgehalt der Lösung durch Titrieren mit einer Lösung von Silbernitrat von genau bekanntem Silbergehalt bestimmt. Dumas führte 11 Versuche aus, bei denen das Gewicht von $MgCl_2$ zwischen 1,342—3,994 g, das Gewicht des Silbers zwischen 3,031—9,012 g schwankte. Das Verhältnis ist im Mittel 100 Ag_2 : 44,261 $MgCl_2$ (Min. 44,154, Max. 44,408). Das aus den Versuchen berechnete Atomgewicht des Magnesiums schwankt zwischen Mg = 24,40—24,94 und beträgt im Mittel Mg = 24,63 und diese Schwankungen erklären sich wohl durch einen schwankenden Gehalt der erhaltenen Magnesiumchloridpräparate an Magnesiumoxychlorid. Über die Fehler der von Dumas benutzten Silbermethode siehe bei den Elementen Ca und Ba.

9. Die beste und zuverlässigste von allen Untersuchungen über das Atomgewicht von Magnesium, welche bis zu jener Zeit ausgeführt worden sind, ist die Arbeit von Marignac[13]) aus dem Jahre 1883.

Marignac unterwirft zunächst die Arbeiten seiner Vorgänger, besonders die Arbeit von Marchand und Scheerer, welche die bis dahin allgemein angenommene zu kleine Zahl Mg = 24,0 ergeben hatte, einer eingehenden Kritik und weist besonders darauf hin, daß der natürliche, von den genannten Chemikern benutzte Magnesit, kaum frei von etwas Bicarbonat und von den Carbonaten der Alkalien war. Durch ihre Gegenwart und besonders die Flüchtigkeit der letzteren bei Weißglut würde sich die erhaltene zu kleine Zahl erklären. Marignac wendete sehr große Sorgfalt bei der Reinigung seiner Magnesiumpräparate an. Seine Methode beruht auf der Ermittelung des Verhältnisses MgO : SO_3 im wasserfreien Sulfat. In der Versuchsreihe A wurde die Magnesia in das Sulfat umgewandelt (Synthese). Die ersten zwei Kolonnen sind Gewichte in g, die dritte gibt die 100 Teilen MgO entsprechende Menge des erhaltenen $MgSO_4$.

A)	MgO	$MgSO_4$	100 MgO =	Atomgewicht
1	1,5635	4,6620	298,17 $MgSO_4$	24,40
2	1,4087	4,2025	298,32	24,37
3	1,5917	4,7480	298,30	24,35
4	1,4705	4,3855	298,23	24,39
5	1,4778	4,4060	298,15	24,40
6	1,6267	4,8530	298,33	24,37
7	1,3654	4,0740	298,37	24,36
8	1,9575	5,8390	298,29	24,37
9	1,6965	5,0600	298,26	24,38
10	1,8680	5,5715	298,26	24,38
		Mittel	298,27	24,379

Zu den Versuchen 1—5 diente eine Magnesia, dargestellt durch Glühen des Nitrats, daß so lange fortgesetzt wurde, bis in dem erhaltenen Oxyd keine Spur von Stickstoffverbindungen mehr nachgewiesen werden konnte. Leider konnte damals nicht die erst viel später von Richards und Rogers[14]) entdeckte Eigenschaft der aus dem Nitrat dargestellten Magnesia, Gase zu okkludieren, berücksichtigt werden. Dieser Umstand wirkt, wenn auch nicht sehr bedeutend, in dem Sinne, daß das Atomgewicht erhöht wird. Dies scheint bestätigt zu werden, wenn wir mit den Resultaten der Versuche 1—5 diejenigen von 6, 7 und 8 vergleichen, welche mit einer Magnesia erhalten wurden, die aus dem Sulfat dargestellt wurde und die kaum irgendwelche Gase okkludiert hatte. Die Magnesia 9, 10 war aus dem Carbonat dargestellt.

Noch weit bessere Resultate, als die Reihe A, lieferte die Reihe B, ausgeführt durch Analyse — Glühen des wasserfreien Sulfats. Ich mache darauf aufmerksam, daß diese Methode unter allen Methoden der Atomgewichtsbestimmung im Prinzip die einfachste ist, denn bei Anwendung derselben wird die Substanz keiner chemischen Operation, wie Lösung, Fällung unterworfen, ja sie wird überhaupt aus dem Tiegel, in welchem sie geglüht wird, nicht herausgenommen, noch wird etwas hinzugefügt. Es ist nur darauf zu achten, daß kein mechanischer Verlust oder kein Wägungsfehler stattfindet.

B)	$MgSO_4$	MgO	100 MgO =	Atomgewicht:
1	3,7705	1,2642	298,25 $MgSO_4$	24,38
2	4,7396	1,5884	298,39	24,35
3	3,3830	1,1345	298,19	24,39
4	4,7154	1,5806	298,33	24,37
5	4,5662	1,5302	298,43	24,35
6	4,5640	1,5300	298,30	24,37
[7	3,2733	1,0979	298,14	24,41]
8	4,8856	1,6378	298,30	24,37
9	5,0092	1,6792	298,31	24,37
10	5,3396	1,7898	298,33	24,37
11	5,1775	1,7352	298,38	24,36
12	5,0126	1,6807	298,24	24,38
13	5,0398	1,6894	298,34	24,37

Die Versuche 1—6 wurden mit aufeinander folgenden Kristallisationsprodukten aus wässriger Lösung angestellt. Nr. 13 war aus saurer Lösung auskristallisiert. Die Versuche 7—12 waren mit aufeinander folgenden

Fällungen mit Alkohol angestellt. Das Resultat des Versuches 7 muß, wie es auch Marignac tut, verworfen werden, da offenbar eine Verunreinigung, bestehend wahrscheinlich aus Spuren von Kalk, mitgefällt wurde. Das Mittel der 12 übrigen Bestimmungen ist das Verhältnis 100 MgO : 298,314 $MgSO_4$, woraus Mg = 24,370.

Die Resultate der ausgezeichneten Arbeit Marignacs müssen der Reduktion auf den luftleeren Raum unterworfen werden, was weder von Marignac selbst, noch von einem anderen Chemiker bisher ausgeführt wurde. Nimmt man dMgO = 3,65 und $dMgSO_4$ = 2,706 an, so ergibt sich, daß beim Wägen in der Luft 1 g MgO 0,000326 g und 1 g $MgSO_4$ 0,00044 g verliert. Die Vakuumkorrektion des Atomgewichts beträgt —0,007. Wir erhalten also die korrigierten Zahlen für Reihe A) Mg = 24,372, B) Mg = 24,363. Der letzten Zahl muß unbedingt der Vorzug vor der ersteren gegeben werden.

10. Burton und Vorce[15]) destillierten metallisches Magnesium im Sprengel-Vakuum, lösten gewogene Mengen in Salpetersäure auf und führten das Nitrat durch Glühen, zuletzt bei Weißglut, in das Oxyd über. Oxyde des Stickstoffs wurden zwar nicht gefunden, dafür konnte aber die von Richards und Rogers erst drei Jahre später beobachtete Okklusion von Gasen nicht berücksichtigt werden. Es wurden 10 Versuche ausgeführt, bei denen 0,26058 bis 0,36457 g betragende Mengen Mg verwendet und 0,43221—0,60475 g betragende Mengen MgO erhalten wurden. Der Prozentgehalt des Mg im MgO betrug im Mittel 60,2845 und schwankte zwischen 60,262—60,304.

Aus den Versuchen folgt, infolge der Nichtberücksichtigung der Okklusion, die zu niedrige Zahl Mg = 24,287.

11. Die letzte Bestimmung des Atomgewichts des Magnesiums wurde 1896 von Richards und Parker[16]) veröffentlicht. Sie ist ein Glied der langen Reihe von Atomgewichtsbestimmungen, welche die Wissenschaft Th. W. Richards und seinen Mitarbeitern verdankt und deren Resultate, was Genauigkeit anbelangt, den klassischen Bestimmungen von Stas kaum nachstehen. Auch bei dieser Arbeit wurden die neuesten Fortschritte der Wissenschaft und der Experimentaltechnik in Anwendung gebracht.

Die Autoren verwendeten auf die Reindarstellung des Materials die größte Sorgfalt. Sie stellten durch Erhitzen eines Gemenges von Magnesiumchlorid und Salmiak im Strome von vollkommen trockenem Chlorwasserstoff reines, von jeder Spur von Oxychlorid freies wasserfreies Chlormagnesium dar, in welchem sich auch keine Spur fremder Elemente, besonders auch — spektralanalytisch — der Alkalimetalle, nachweisen ließ. Alle Wägungen sind auf den luftleeren Raum reduziert. Die I. Bestimmungsreihe hatte den Zweck, das Verhältnis von Chlormagnesium zum Chlorsilber zu bestimmen.

I	$MgCl_2$	AgCl	$MgCl_2$: 2 AgCl = 100 : x	Atomgewicht Mg
1	1,33550	4,01952	300,975	24,368
2	1,51601	4,56369	301,033	24,350
3	1,32413	3,98528	300,974	24,369
4	1,40664	4,23297	300,928	24,386
5	1,25487	3,77670	300,963	24,373
			Mittel	24,373

Die Verfasser halten das Resultat eher für zu hoch, da auf das Trocknen

der Salzsäure noch nicht die größte Mühe verwendet wurde. Die II., III. und IV. Bestimmungsreihe ging auf die Bestimmung des Verhältnisses zwischen dem Chlormagnesium und dem metallischen Silber hinaus, wobei bei der Endtitration das angewendete Nephelometer die höchste Genauigkeit zu erreichen gestattete.

II	$MgCl_2$	Ag	$MgCl_2 : 2Ag$ = 190 : x	Atomgewicht Mg
6	2,78284	6,30284	226,490	24,395
7	2,29360	5.19560	226,526	24,379
8	2,36579	5,35989	226,558	24,366
			Mittel	24,380

Auch diese Resultate halten die Verfasser nicht für einwandfrei. Die dritte Reihe wurde mit verbessertem Trockenapparat ausgeführt.

III	$MgCl_2$	Ag	$MgCl_2 : 2Ag$ = 100 : x	Atomgewicht Mg
9	1,99276	4,51554	226,597	24,349
10	1,78870	4,05256	226,565	24,363
11	2,12832	4,82174	226,551	24,368
12	2,51483	5,69714	226,542	24,372
13	2,40672	5,45294	226,571	24,360
14	1,95005	4,41747	226,531	24,377
			Mittel	24,365

Die IV. Bestimmungsreihe, bei welcher alle früher erprobten Vorsichtsmaßregeln beobachtet wurden, gab die genauesten Resultate.

IV	$MgCl_2$	Ag	$MgCl_2 : 2Ag$ = 100 : x	Atomgewicht Mg
15	2,03402	4,60855	226,573	24,360
16	1,91048	4,32841	226,562	24,364
17	2,09932	4,75635	226,566	24,362
18	1,82041	4,12447	226,568	24,362
19	1,92065	4,35151	226,565	24,363
20	1,11172	2,51876	226,564	24,363
			Mittel	24,362

Ich gebe noch die mittlere Abweichung vom Mittel: ± 0,001.

Dies halte ich für die größte Genauigkeit, die bei einer derartigen Bestimmung zu erreichen sein dürfte.

Übersicht.

Name	Jahr	Verhältnis	Atomgew. Mg =
Berzelius	1812	$MgSO_4 : BaSO_4$	25,24
		$MgO : MgSO_4$	24,20
Gay-Lussac	1819	$MgSO_4 : BaSO_4$	23,62
Berzelius	1826	$MgO : MgSO_4$	25,28
Scheerer	1846	$MgSO_4 : BaSO_4$	24,16
Korrigiert	1847	"	24,20
Jacquelain	1851	$MgSO_4 : MgO$	24,44
		$MgO : MgSO_4$	24,44
		$MgSO_4 : BaSO_4$	24,43

Name	Jahr	Verhältnis	Atomgew. Mg =
Svanberg u. Nordenfeldt	1848	$MgC_2O_4 \cdot 2H_2O : MgO$	24,72
		$MgO : MgSO_4$	24,71
Macdonell	1852	$MgSO_4 \cdot 7H_2O : MgO$	
		und $MgSO_4 : BaSO_4$	24,30
Bahr	1852	$MgO : MgSO_4$	24,77
Marchand und Scheerer	1850	$MgCO_3 : MgO$	24,04
Korrigiert	1858	"	24,01
Dumas	1859	$MgCl_2 : 2Ag$	24,63
Marignac	1883	$MgO : MgSO_4$	24,372
		$MgSO_4 : MgO$	24,363
Burton und Vorce . .	1890	$Mg : MgO$	24,29
Richards und Parker .	1896	$MgCl_2 : 2AgCl$	24,373
		$MgCl_2 : 2Ag$	24,362

Schlußfolgerung. Bei der endgültigen Berechnung des Atomgewichts des Magnesiums sind, außer dem Resultate der IV. Reihe von Richards und Parker, von allen übrigen Bestimmungen nur die Resultate der einwandsfreien zweiten (B) Reihe von Marignac zu berücksichtigen. Es ergibt sich dabei, daß die von mir angebrachte Vakuumkorrektion die Resultate Marignacs an diejenigen von Richards und Parker näher gebracht hat. Wir haben:

Marignac II. Reihe (Vakuum) Mg = 24,363
Richards und Parker IV. Reihe (Vakuum) Mg = 24,362

Beide Zahlen sind identisch und da dieselben nach zwei voneinander verschiedenen Methoden erhalten worden sind, so kann die zweite Dezimalstelle als verbürgt und das Atomgewicht des Magnesiums als eines der bestbestimmten Atomgewichte angesehen werden.

Es ist Mg = 24,36 (I).

Die Internationale Atomgewichtskommission empfiehlt dieselbe Zahl.

1) Allgemeine Bemerkungen über Atomgewichte s. bei Beryllium S. 26.
2) Berzelius, Afhandl. V, 138. Gilb. Ann. **40**, 256, 1812. Vgl. seine Atomgewichtstabellen aus den Jahren 1814 und 1818, sowie sein Lehrbuch. Ferner Erdmanns Journ. prakt. Chem. **50**, 392, 1850.
3) Gay-Lussac, Ann. chim. phys. **13**, 308, 1819.
4) Scheerer, Pogg. Ann. **69**, 535, 1846.
5) Scheerer, Pogg. Ann. **70**, 407, 1847.
6) Jacquelain, Ann. chim.-phys. (3) **32**, 195, 1851.
7) Macdonell, Proc. R. Irish Acad. **5**, 503, 1852.
8) Svanberg und Nordenfeldt, Journ. prakt. Chem. **45**, 473, 1848.
9) Bahr, Journ. prakt. Chem. **56**, 310, 1852.
10) Marchand und Scheerer, Journ. prakt. Chem. **50**, 385.
11) Scheerer, Lieb. Ann. **110**, 237.
12) Dumas, Ann. chim. phys. (3) **55**, 129.
13) Marignac, Archives Sc. ph. nat. (3) **10**, 206. Besser zugänglich in Oeuvres Complètes II, Vol. 742—745.
14) Richards und Rogers, Amer. Chem. Journ. **15**, 567, 1893.
15) Burton und Vorce, Amer. Chem. Journ. **12**, 219, 1890.
16) Richards und Parker, Zeitschr. anorg. Chem. **13**, 81—100, 1896.

Brauner.

I.

Calcium. Ca.

Vorkommen. Das Calcium gehört zu den in der Natur verbreitetsten Metallen. Es kommt jedoch nie in reinem Zustande, sondern stets in Form seiner Salze vor, besonders häufig als Carbonat (Kalkstein, Marmor, Kreide, Tropfstein), Sulfat (Gips), Fluorid (Flußspat), Silicat und Phosphat. Ferner bilden Carbonat oder Phosphat die Gerüstsubstanz sehr vieler Lebewesen. Als Ausgangsmaterial zur technischen Darstellung der nicht in der Natur vorkommenden Calciumverbindungen dient meist das Carbonat, welches durch Brennen in das Oxyd verwandelt wird.

Geschichte. Die Verwendbarkeit des Kalkes zum Bauen war schon im Altertum bekannt. Dioskorides und Plinius beschrieben im 1. Jahrhundert n. Chr. seine Herstellung aus Kalkstein, Marmor oder Muschelschalen, ferner die Erscheinungen beim Behandeln des gebrannten Kalkes mit Wasser, das „Löschen". Um 300 n. Chr. macht Theophrast in der Schrift περὶ λίθων Angaben über die Natur und die Anwendungen des Gipses.

Am Ende des 17. Jahrhunderts zeigte Boyle, daß Kalkerde aus sauren Lösungen durch Schwefelsäure gefällt werde, und 100 Jahre später fand man als schärferes Reagens die Kleesäure (Oxalsäure). Um dieselbe Zeit lehrte man auch die Kalkerde von anderen Erden unterscheiden. Daß Kalk kein Element, sondern eine Verbindung sei, wurde zuerst von Lavoisier vermutet, jedoch erst durch Davy bewiesen.

Darstellung von reinem Calcium. Das Calcium wurde zuerst von Davy[1]) durch Elektrolyse des Hydroxyds dargestellt. Auf ein als Anode dienendes Platinblech wurde ein aus $Ca(OH)_2$ geformter Klotz gestellt, der in einer Höhlung das als Kathode dienende Quecksilber enthielt. Das durch die Elektrolyse entstandene Ca-Amalgam wurde im Wasserstoffstrom destilliert, der Rückstand bestand jedoch nicht aus reinem Ca, sondern enthielt stets Quecksilber. Alle späteren Versuche zur Reindarstellung des Metalles zerfallen in elektrolytische und rein chemische. Durch Elektrolyse gewonnen wurde es nach Davy von Hare[2]), Bunsen und Matthiessen[3]), Frey[4]), Moissan[5]), Borchers und Stockem[6]), Ruff und Plato[7]), Arndt[8]), Poulenc Frères[9]), Redlich und Suter[10]) und Goodwin.[11]) Hare elektrolysierte geschmolzenes $CaCl_2$, Bunsen und Matthiessen, die es zum ersten Male in größeren Mengen erhielten, ein Gemisch von $CaCl_2$ und $SrCl_2$, das ja einen niedrigeren Schmelzpunkt haben muß als reines $CaCl_2$, und Moissan geschmolzenes CaJ_2. Doch sind ihre Methoden zur Reindarstellung im großen wohl nicht geeignet; dieselbe scheint erst ermöglicht zu werden durch die gleichzeitig und unabhängig ausgearbeiteten Verfahren der neueren Forscher.

Borchers und Stockem elektrolysieren in einem als Anode dienenden Kohletiegel reines $CaCl_2$ bei hoher Stromdichte an der Kathode. Dieselbe wird erreicht durch Verwendung eines dünnen Eisendrahtes. Die Temperatur ist zwischen dem Schmelzpunkte des $CaCl_2$ und dem des Metalles zu wählen. Die an der Kathode sich bildende schwammige Masse preßt man mit einer eisernen Zange aus und bringt sie rasch unter Steinöl. Die so erhaltene, zu etwa 90 Proz. aus reinem Ca bestehende Masse läßt sich bei Luftabschluß zu weiterer Reinigung umschmelzen. Ruff und Plato erhielten reines Ca durch Elektrolyse eines Gemisches von Ca-Salzen. Sie benutzen so den schon von Matthiessen angegebenen Vorteil eines niedrig schmelzenden Salzgemisches, ohne durch das Hineinbringen von Sr das ausgeschiedene Metall zu verunreinigen. Bei Anwendung z. B. eines Gemisches von 100 Teilen $CaCl_2$ und 16,5 Teilen CaF_2 (Schmelzpunkt 660°), erhalten sie an der ebenfalls aus einem dünnen Eisendraht bestehenden Kathode oberhalb des Schmelzpunktes des Ca kleine Kügelchen von reinem Ca, die sich leicht mit einer Drahtöse aus der Schmelze herausnehmen lassen. Es ist notwendig, nur solche Schmelzen zu verwenden, deren Dichte größer ist als die des reinen Metalles. Das erhaltene Metall enthielt 99,2—99,3 Proz. Ca. Arndt elektrolysiert reines $CaCl_2$ bei hoher Temperatur und gewinnt das Metall durch Auslesen aus der nach dem Erkalten zerschlagenen Schmelze. Für den technischen Bedarf scheint von diesen die Methode von Borchers und Stockem die brauchbarste zu sein, da nach ihrer Angabe[12]) nur bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes des Ca die Oxydation desselben zu Subchlorid gering ist.

Auch Poulenc Frères und Maur. Meslans, Suter und Redlich und Goodwin halten eine Erniedrigung des Schmelzpunktes des zu elektrolysierenden $CaCl_2$ durch einen fremden Zusatz für unnötig. Goodwin erzielte gute Ausbeute mit einem eigens von ihm konstruierten Schmelzofen; Poulenc Frères verwenden als Kathode geschmolzenes Aluminium, das sich sehr leicht mit Ca legiert und erhalten auf diesem Wege Legierungen bis zu 97 Proz. Ca. Suter und Redlich vermeiden eine sekundäre Oxydation des kathodisch abgeschiedenen Calciums dadurch, daß sie die Kathode stetig aus der flüssigen Schmelze herausziehen und immer nur ihre Oberfläche in Kontakt mit dem Elektrolyten lassen. Auf diese Weise erhält man das metallische Ca in Stangenform in den Elektrochemischen Werken Bitterfeld. E. H. Paken[13]) erhielt bei der Elektrolyse von $CaCl_2$ in einem Wassermethylalkoholgemisch bei Stromdichten von über 0,1 Amp. qcm an der Kathode einen Überzug von metallischem Calcium, außerdem entwickelte sich jedoch Wasserstoff.

Die chemischen Methoden zur Reindarstellung des Ca beruhen, abgesehen von einem vergeblichen Versuch von Hare mit Wasserstoff, auf der Reduktion der Ca-Salze durch metallisches Na oder Mg. Liès-Bodart und Jodin[14]) glühten CaJ_2, Sonstad[15]) ein Gemisch von KCl und $CaCl_2$ bei Rotglut in einem eisernen Tiegel mit Natrium. Derselbe muß durch einen Deckel verschlossen sein, weil nach Dumas[16]) die Reduktion nur unter Druck vor sich geht. Die Ausbeute war aber nur gering; offenbar geht die Reaktion $CaJ_2 + 2Na \rightleftarrows 2NaJ + Ca$ nur bis zu einem gewissen Gleichgewicht vor sich. Zur Verbesserung der Ausbeute ist es notwendig, das chemische Potential des Na möglichst groß und das des entstehenden Ca möglichst klein zu machen. So ist es zu erklären, daß Caron[17]) bedeutend bessere Resultate durch Anwendung eines großen Überschusses von Na oder den Zusatz von Zn erzielte. Hier-

bei bildet sich eine Legierung von Ca mit Na bez. Zn, aus der das Ca durch Abdestillieren des Na und Zn erhalten werden kann. Der große Nachteil dieser theoretisch idealen Methode besteht jedoch darin, daß man durch Destillation nie völlig reines Ca darstellen kann. Diesen Übelstand vermeidet Moissan (l. c.), der ebenfalls CaJ_2 mit überschüssigem Na erhitzte, durch wiederholte Behandlung der CaNa-Legierung mit wasserfreiem Alkohol, in welchem sich nur das Natrium unter Wasserstoffentwicklung löst. Auf diese Weise erhielt er 99 prozentiges Ca. Doch steht diese Methode in technischer Beziehung der elektrolytischen nach, weil sie als Ausgangsmaterialien große Mengen absoluten Alkohols und metallischen Natriums voraussetzt, das seinerseits erst durch Elektrolyse dargestellt werden muß.

Cl. Winkler[18]) erhitzte Calciumoxyd mit Magnesium im offenen Tiegel. Nach Beendigung der unter mäßiger Wärmeentwicklung vor sich gehenden Reaktion konnte im Reaktionsgemisch metallisches Ca durch lebhafte Wasserzersetzung nachgewiesen werden; doch wurde eine Trennung der Metalle und somit eine nähere Untersuchung des eingetretenen Gleichgewichtszustandes nicht versucht.

Eigenschaften des reinen Calciums. Über die Eigenschaften des reinen Ca liegen in der Literatur sehr verschiedene, einander zum Teil widersprechende Angaben vor, weil die älteren Autoren durchweg mehr oder weniger unreines Metall in Händen gehabt haben. Eingehend sind die Eigenschaften des Ca in physikalischer wie chemischer Beziehung von Moissan[19]) untersucht worden. Versuche mit dem nach den neueren elektrolytischen Methoden gewonnenen Metall sind soeben von Arndt[19a]) publiziert worden.

Nach Moissan bildet das kristallinische Ca hexagonale oder rhomboedrische Täfelchen. Es läßt sich mit dem Messer schneiden, ist an der Schnittfläche silberweiß und läuft an der Luft unter Nitridbildung gelb an. Es ist härter als Blei, weicher als Kalkspat. Sein spez. Gewicht beträgt für das reinste destillierte Metall nach Arndt 1,52; sein Schmelzpunkt ist 800°. Es zersetzt Wasser träge und verdünnte Säuren heftig unter Wasserstoffentwicklung. In rauchender Schwefelsäure ($H_2SO_4 + SO_3$) löst es sich unter Abscheidung von S (wonach der Schwefel hier die Rolle eines positiven Elements spielt), und Entwicklung von SO_2, in konzentrierter Schwefelsäure (H_2SO_4) auch unter Entwicklung von H_2S.

Es reagiert bei hohen Temperaturen mit den Halogenen unter Feuererscheinung, verbrennt beim Erhitzen an der Luft, auch unter Bildung einer Stickstoffverbindung (das Verbrennungsprodukt entwickelt mit Wasser Ammoniak), vereinigt sich mit S, Se, Te, P, As, Sb, mit C zu CaC_2, reduziert bei Rotglut Chloride und Fluoride der Alkalien, aber nicht die Jodide, ferner SO_3 (in der rauchenden Schwefelsäure), SO_2, NO_2, P_2O_5, letzteres unter Explosion, B_2O_3, SiO_2. Mit CO_2 reagiert es bei raschem Erhitzen unter Bildung von CaO und CaC_2, mit CO nur unvollständig. Es reagiert lebhaft mit HCl, H_2S, mit NH_3 bildet es nur in der Wärme das Hydrür und Stickstoff; bei -40^0 entsteht eine feste Verbindung, Calciumammonium. Mit Acetylen, Äthylen und Methan reagiert es bei Rotglut heftig unter Bildung von C, CaC_2 und CaH_2.

Das Refraktionsäquivalent des Calciums für die A-Linie beträgt nach Kannonikow[20]) $R_A = 9{,}05$.

Calciumion. Das Calcium bildet nur eine einzige Art Ionen, nämlich das zweiwertige Ion $Ca^{\cdot\cdot}$. Die Bildungswärme desselben aus dem Metall be-

trägt 114700 cal.[21]) Die Haftintensität des Calciumions ist nicht genau bekannt, da sie aus Mangel an einer für das Kation reversiblen Elektrode nicht meßbar ist. Wilsmore berechnet sie zu $\varepsilon_h = +2{,}56$ V. Jedenfalls geht aus der Stellung des Calciums im periodischen System hervor, daß seine Elektroaffinität geringer ist als die der homologen Erdalkalien, Ba und Sr, jedoch größer als die des Mg und der Erdmetalle. Daher ist seine Komplexbildungstendenz relativ klein. Immerhin ist aber die Existenz von komplexen Calciumionen z. B. aus der Abhängigkeit der Überführungszahlen in konzentrierten Calciumsalzlösungen von der Verdünnung (Steele[22])), der Löslichkeitserhöhung schwer löslicher Calciumsalze durch gewisse Zusätze, der Bildung von Doppelsalzen, Hydraten und Ammoniakaten mit Sicherheit zu folgern.

Die Hydratationstendenz des $Ca^{\cdot\cdot}$ ist größer als die der anderen Erdalkaliionen. Dies geht sowohl aus dem Kristallwassergehalt seiner Salze, wie aus den erheblichen Abweichungen seiner Lösungen von den einfachen Lösungsgesetzen hervor (cf. besonders die zahlreichen Messungen von Jones und seinen Mitarbeitern).

Sehr auffällig ist es, daß bei hoher Temperatur Calcium unedler wird als Natrium (Stockem[23])). Aus schmelzendem $CaCl_2$ kann man nämlich das Ca durch met. Na nicht niederschlagen; dementsprechend wird beim Erwärmen von NaCl und Ca auf 800⁰ met. Na und $CaCl_2$ gebildet.

Das Calciumion ist farblos; daher bilden alle Calciumsalze, sofern sie nicht ein gefärbtes Anion enthalten, farblose Lösungen. Die Ionenbeweglichkeit des Calciums ist nach Hulett[24]) bei 18⁰ u = 53, sein Temperaturkoeffizient 0,0238; Steele und Denison[25]) fanden u = 52,0; Kohlrausch und Grüneisen[26]) nahmen neuerdings den Wert 52,06 als den richtigsten an.

Löslichkeit der Calciumsalze. Infolge der großen Elektroaffinität des Calciums sind seine Salze zum großen Teil in Wasser leicht löslich, besonders die Salze der Halogene, mit Ausnahme des Fluorids, und die der Halogensauerstoffsäuren, ferner alle sauren Salze. Schwer löslich sind nur das Fluorid, die neutralen Phosphate und Arsenate, das Sulfat, Silicat, Carbonat und Oxalat. Die Löslichkeit der letzten beiden Salze ist sehr klein, so daß die Ionen CO_3'' und C_2O_4'' in neutraler oder alkalischer Lösung ein sehr empfindliches Reagens auf Calciumionen bilden. In organischen Flüssigkeiten, auch Alkohol, sind Calciumsalze, mit Ausnahme der Haloide, schwer löslich.

Quantitative Bestimmung des Calciums. Aus Lösungen, die außer Calcium nur Metalle der Alkaligruppe u. Mg enthalten, wird dasselbe durch Ammoniumcarbonat oder Oxalat bei Gegenwart von freiem Ammoniak (um die Hydrolyse der Fällungsmittel zurückzuhalten), gefällt und nach dem Glühen als Oxyd gewogen. Stolberg[27]) empfiehlt neuerdings die Fällung als Sulfat nach Zusatz von Alkohol, da diese Bestimmung weniger zeitraubend ist als die ältere.

Die volumetrische Bestimmung des Calciums in solchen Lösungen kann ebenfalls nach zwei Methoden vorgenommen werden; entweder man fällt es wie oben als Carbonat, wäscht den Niederschlag gut aus, löst ihn in überschüssiger Salzsäure und titriert ihren Überschuß mit Alkali zurück; oder man fällt es als Oxalat. Das ausgewaschene Calciumoxalat behandelt man mit Schwefelsäure oder löst es in Salzsäure und titriert die Oxalsäure mit Kaliumpermanganat. Im letzteren Falle ist der Zusatz von Manganosalzen vor der Titration erforderlich (Mohr[28]), Peters[29]), Rupp und Bergdoll[30])). Riegler[31]) empfiehlt eine gasanalytische Bestimmung mittels Hydrazinsulfat. Das schwerlösliche Jodat setzt sich nämlich mit diesem um nach der Gleichung

$$Ca(JO_3)_2 + 3N_2H_4 \cdot H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HJ + 6H_2O + 3N_2.$$

Aus dem entwickelten Stickstoff kann der Gehalt an Ca berechnet werden.

Die Trennung des Calciums von den Schwermetallen und den Erden erfolgt durch Ausfällung der letzteren durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium, die Trennung von den Alkalimetallen und Magnesium durch Fällung als Carbonat bei Gegenwart von Ammoniumsalzen. Zur Trennung von Barium und Strontium können folgende Methoden angewandt werden.

1. Von Barium allein:
   dasselbe wird in schwach-essigsaurer Lösung als Chromat gefällt und im Filtrat das Calcium bestimmt.
2. Von Strontium allein:
   durch eine konzentrierte Lösung von Kaliumoxalat und -carbonat fällt bei Siedetemperatur Strontiumcarbonat und Calciumoxalat. Der ausgewaschene Niederschlag wird mit verdünnter Essigsäure behandelt, die nur das Sr-Salz der schwächeren Kohlensäure zu lösen vermag, während sie Calciumoxalat zurückläßt (Mohr[32]). Durch konzentrierte Ammoniumsulfatlösung wird nur $SrSO_4$ gefällt (Robin[33]).
3. Von Barium und Strontium:
   a) die 3 Metalle werden als Carbonate gefällt, durch Auflösen in verdünnter Salpetersäure und Eindampfen in die Nitrate verwandelt. In einem Gemisch von gleichen Teilen Alkohol und Äther ist dann nur Calciumnitrat löslich (Fresenius[34]);
   b) das nach a) erhaltene Nitratgemisch wird mit Salpetersäure von spez. Gew. 1,42 behandelt; es löst sich nur Calciumnitrat (Rawson[35]);
   c) die gemeinsame Lösung der drei Metalle wird mit Schwefelsäure versetzt und eingedampft. Beim Behandeln des Sulfatgemenges mit weinsaurem Alkali wird bei Gegenwart von Ammoniumsulfat nur $CaSO_4$ in Tartrat verwandelt, und dieses ist in Mineralsäuren löslich (Dupasquier[36]).

Eine elektrolytische Trennung des Ca von Ba und Sr ist von Coehn und Kettembeil[37]) angegeben worden. Die drei Erdalkalien können zwar im allgemeinen nicht aus ihren wässrigen Lösungen ausgeschieden werden, weil ihre Lösungsdrucke größer sind als der des Wasserstoffs. Verwendet man jedoch Quecksilber als Kathode, so erhält man elektrolytisch ihre Amalgame, weil durch die Legierung mit dem Hg die Lösungsdrucke des Ca, Sr, Ba herabgedrückt werden. Bei der Wahl geeigneter Stromdichten gelingt die quantitative Abscheidung des betreffenden Metalls als Amalgam, wenn nämlich die Bildung des Amalgams rascher verläuft als die nachherige Zersetzung durch das Wasser. Es hat sich nun herausgestellt, daß die Zersetzungsspannungen, bei denen die Amalgambildung eintritt, beim Ca um 0,25 über der des Sr und 0,45 über der des Ba liegt. Hält man daher die Spannung innerhalb dieser Intervalle konstant, so gelingt die quantitative Trennung der Erdalkalien auf elektrolytischem Wege.

Calciumhydrid CaH_2 wurde von v. Lengyel[38]) durch Einwirkung von Wasserstoff auf metallisches Calcium bei gewöhnlicher Temperatur, und von Moissan[39]) bei Dunkelrotglut erhalten. Nach letzterem ist es weiß, zeigt nach dem Schmelzen kristallinischen Bruch und die Dichte 1,7. Mit Wasser und verdünnten Säuren entwickelt es lebhaft Wasserstoff, von kon-

zentrierten Säuren wird es in der Kälte nicht angegriffen. Durch Chlor wird es erst in der Hitze zersetzt, lebhafter durch Brom und Jod. Mit Kohlendioxyd bildet es Calciumformiat. Es leitet den elektrischen Strom nicht, ist daher nicht als Legierung aufzufassen. Wasserstoff kann es im Gegensatz zu Strontium- und Bariumhydrid nicht absorbieren (Gautier[40]).

Es setzt sich mit N_2 in ein Gleichgewicht, da die Reaktion

$$3CaH_2 + N_2 \rightleftarrows Ca_3N_2 + 3H_2$$

umkehrbar ist (Moissan[41]).

Calciumfluorid. CaF_2. Mol.-Gew. = 78,1.

Das Calciumfluorid kommt in der Natur ziemlich häufig als Flußspat, Fluorit vor, schön kristallisiert, in Form von Würfeln oder Oktaedern. Es ist oft schön gefärbt und phosphoresziert nach gelindem Erwärmen. Von dieser Erscheinung rührt der Name „Fluoreszenz“ her. Sein spez. Gew. ist 3,183[42]), seine spez. Wärme zwischen 21 und 50° 0,209 nach Kopp[43]), nach Regnault[44]) zwischen 15 und 99° 0,21541, seine Bildungswärme aus den Elementen 108500 cal. (Guntz)[45]); es ist sehr durchlässig für ultraviolettes Licht, sein Brechungsexponnent für gelbes Licht (D-Linie) ist nach verschiedenen Autoren (Fizeau, Sarasin, Stefan[46])) = 1,4339. Der Flußspat ist die verbreitetste aller Fluorverbindungen und dient daher zu ihrer technischen Darstellung.

Kristallinisches Fluorcalcium wird dargestellt durch Neutralisation von Calciumcarbonat mit Flußsäure. Beim Vermischen einer Calciumsalzlösung mit einem neutralen Fluorid fällt das Fluorcalcium gallertartig aus und kann erst durch andauerndes Erhitzen mit Salzsäure auf 250° in die kristallinische Modifikation umgewandelt werden (Scheerer und Drechsel[47])). Kolloidale Lösungen von CaF_2 sind ziemlich haltbar (Paterno und Mazzucchelli[48])). Kristallinisch entsteht es auch durch längeres Erhitzen von Kieselfluorcalcium mit Chlorcalciumlösung unter Bildung von Kieselsäure und Salzsäure, und durch Schmelzen von Fluornatrium oder Fluormangan mit Chlorcalcium (Röder[49]), Defacqz[50])).

Es schmilzt ohne merkliche Zersetzung, nach Ruff[51]) bei 1330°, die Dichte der Schmelze beträgt 3,16. Erhitzt man es vor dem Lötrohr, so schmilzt es zunächst, zersetzt sich jedoch bald unter Bildung von Fluorwasserstoff und festem Calciumoxyd, jedenfalls weil durch das Blasen der Partialdruck der sich bildenden Flußsäure rein mechanisch unterhalb ihres Dissoziationsdruckes erniedrigt wird. Durch Wasserdampf wird Fluorcalcium bei Rotglut zersetzt, auch durch Sauerstoff, und zwar unter Bildung eines Glas angreifenden Gases, im ersteren Falle von HF, im letzteren wahrscheinlich von Fluor (Frémy[52])); da hierbei die Platintiegel zerstört wurden, konnten die Versuche nicht fortgesetzt werden. Durch Chlor wird es ebenfalls zersetzt, doch nur bis zu einem bestimmten Gleichgewicht, das jedenfalls von den Versuchsbedingungen abhängig ist (Frémy, l. c.).

In reinem Wasser ist Fluorcalcium sehr schwer löslich. Kohlrausch und Rose[53]) bestimmten die Löslichkeit durch die Messung der Leitfähigkeit der gesättigten Lösung bei 18° zu 0,00042 n ($^1/_2 CaF_2$), d. h. 16 mg im Liter; für natürlichen Flußspat etwas geringer (15 mg). Im Widerspruch hierzu steht eine ältere Angabe von Wilson[54]), der bei 15° 0,37 g im Liter, d. h. eine Löslichkeit von 0,0095 n fand; doch ist jedenfalls die erste die richtige. Die Löslichkeit ist größer bei Gegenwart von CO_2, NH_3 und $NH_4^{\cdot}$-Salzen, wohl wegen Komplexbildung; ferner in konzentrierten Lösungen

von HCl, H_2SO_4, HNO_3, da diese Säuren die viel schwächere H_2F_2 verdrängen. Die Löslichkeitserhöhung durch Flußsäure ist jedenfalls durch Komplexbildung des F_2'' veranlaßt, da das entsprechende saure Salz von Frémy (l. c.) in festem Zustande dargestellt wurde. Es hat die Formel $CaF_2 \cdot 2HF \cdot 6H_2O$.

Die Bildungswärme aus $Ca(OH)_2$ und H_2F_2 ist von Guntz[55]) zu 18600 cal., aus den Elementen zu 108500 cal. bestimmt worden.

Calciumchlorid. $CaCl_2$. M.-G. = 111,0.

Vorkommen. Das Calciumchlorid kommt im Tachhydrit ($2MgCl_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$), in der Natur vor, ferner im Meerwasser, verschiedenen Mineralquellen und in der Ackererde.

Bildung und Darstellung. Metallische Ca vereinigt sich mit Cl unter Feuererscheinung (Moissan[56])), ebenso CaO, unter Freiwerden des Sauerstoffs (Gay-Lussac und Thénard[57]), Weber[58])). CaO und HCl ergeben $CaCl_2$, auch bei Abwesenheit von H_2O, jedoch nicht mit flüssigem HCl. Die wässrige Lösung erhält man durch Auflösen von CaO und $CaCO_3$ in Salzsäure. Zur technischen Darstellung neutralisiert man die Rückstände aus der Ammoniakfabrikation (bestehend aus $CaCl_2$ und $Ca(OH)_2$) mit HCl und dampft zur Trockne ein. Chemisch reines $CaCl_2$ erhält man nach Kirchhoff und Bunsen[59]) durch Auflösen von Marmor in Salzsäure und Fällen der Lösung mit Ammoniumcarbonat in zwei Portionen. Die zweite Hälfte des Niederschlags wird in das Nitrat übergeführt und dieses in Alkohol gelöst. Nach Abdampfen des Alkohols und Lösen des Rückstandes in H_2O wird nochmals mit Ammoniumcarbonat gefällt. Die Lösung dieses Niederschlages in HCl ist reines Calciumchlorid.

Gleichgewicht zwischen den Hydraten; Löslichkeit. Das Chlorcalcium kristallisiert mit 6, 4, 2, 1, 0 Molekülen Kristallwasser. Am längsten bekannt ist das Hexahydrat, welches bei Zimmertemperatur durch Verdunsten der gesättigten Lösung entsteht. Je ein Tetrahydrat wurde von Lefèbre[60]) und Hammerl[61]) entdeckt. Dieselben sind jedoch nicht identisch, wie Roozeboom[62]) nachgewiesen hat, und werden daher von diesem mit α und β bezeichnet. Das Dihydrat wurde von Graham[63]) und Ditte[64]) dargestellt, das Monohydrat von Lescoeur[65]) wahrscheinlich gemacht, seine Existenz jedoch erst von Roozeboom (l. c.) bewiesen.

Das Entstehen und die Existenzbedingungen der einzelnen Hydrate sind von Roozeboom (l. c.) vom Standpunkte der Phasenlehre aufgeklärt worden. Roozeboom geht von der Tatsache aus, daß die Löslichkeit eines festen Körpers eine kontinuierliche und stetige Funktion der Temperatur ist. Treten nun in der Löslichkeitstemperaturkurve eines Stoffes Knickpunkte auf, so beweist das, daß die Lösungen zu beiden Seiten des Knickpunktes nicht an demselben Stoffe gesättigt sind, bez. mit ihm im Gleichgewicht stehen, sondern mit verschiedenen Modifikationen. Die Lösungen enthalten dann verschiedene Bodenkörper (Hydrate), die bei dem Knickpunkte sich ineinander umwandeln. Die Punkte, bei denen die Hydrate mit ihrer gesättigten Lösung im Gleichgewicht stehen, kann man auch auffassen als die Schmelzpunkte eines Systems von H_2O und $CaCl_2$, in welchem das Wasser der gelöste Stoff und das betreffende Hydrat das auskristallisierende Lösungsmittel ist. Um das Bild von den Gleichgewichtsverhältnissen zwischen $CaCl_2$ und H_2O zu vervollständigen, hat Roozeboom daher auch die Schmelzpunkte der wasserreicheren Systeme, bei denen dieses als Lösungsmittel (Eis) auskristallisiert, d. h. die Gefrierpunktserniedrigung verdünnter Chlorcalciumlösungen bestimmt. Diese

Schmelzpunktskurve ist identisch mit der Löslichkeitskurve von Eis in Chlorcalciumhydrat.

Nebenstehende Kurven stellen die von Roozeboom erhaltenen Werte dar. Für die Löslichkeiten von $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ zwischen -55 und $+20^0$ C sind die Bestimmungen von Hammerl (l. c.) benutzt. Als Abszissen sind die Gewichtsteile $CaCl_2$, die in der Lösung auf 100 H_2O enthalten sind, als Ordinaten die Temperaturen aufgetragen.

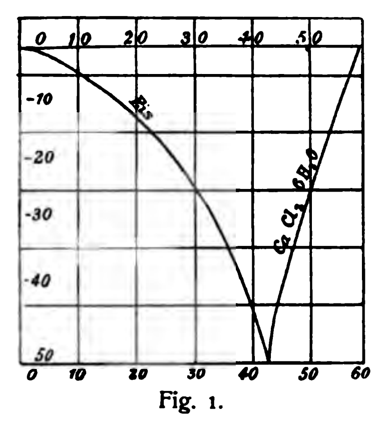


Fig. 1.

Fig. 1 zeigt zunächst die Gefrierpunktskurve von verdünnten Chlorcalciumlösungen. Der Gefrierpunkt nimmt ab bis -55^0, dem kryohydratischen Punkt, bei dem Eis und Hexahydrat auskristallisieren. Der Prozentgehalt der Lösung beträgt 42,5. Aus den konzentrierteren Lösungen kristallisiert Hexahydrat aus, die Abszissen geben daher die Löslichkeiten desselben in Wasser bei der Temperatur der Ordinate an. Die Löslichkeit steigt kontinuierlich bis zum Punkte A (Fig. 2), dem Prozentgehalte 102,7 und der Temperatur von $30,2^0$. An diesem Punkte ist die Zusammensetzung der flüssigen Phase gleich der der festen, nämlich $CaCl_2 + 6H_2O$; er stellt also den Schmelzpunkt des reinen Hexahydrats dar. (Ältere Autoren hatten einen

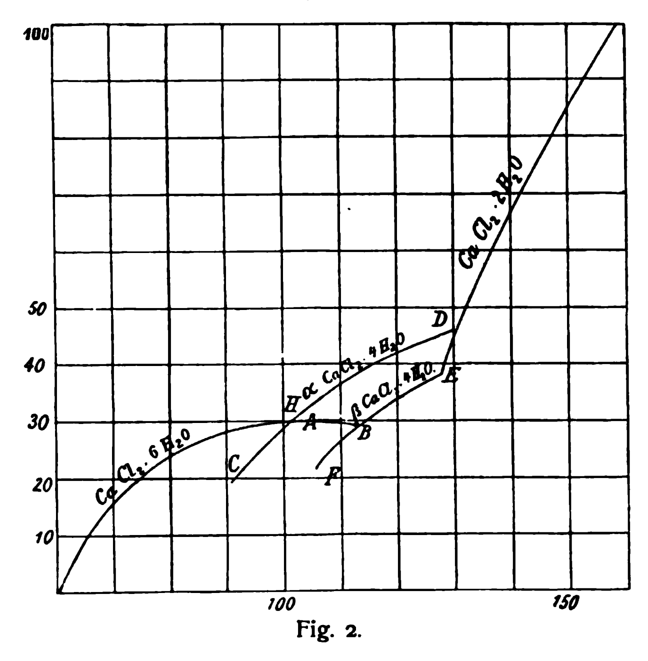


Fig. 2.

etwas niedrigeren Schmelzpunkt angegeben: Person[66]) $28,5^0$, Kopp[67]) 29^0, Tilden[68]) 28^0, Hammerl[69]) $29,5^0$.) Auf den Punkt A folgt kontinuierlich der allerdings kurze, aber sehr bemerkenswerte Ast AB der Gleichgewichtskurve

bis zur Temperatur 29,2° und der Konzentration 112,8 Proz. Seine Existenz beweist zum ersten Male die von Roozeboom schon theoretisch vorausgesagte Tatsache, daß ein Hydrat ($CaCl_2 \cdot 6H_2O$) bei derselben Temperatur mit zwei verschieden konzentrierten Lösungen im Gleichgewicht bestehen kann, nämlich sowohl mit Lösungen von H_2O in ihm als Lösungsmittel, d. h. wasserreicheren als das feste Hydrat — die Kurve links von A, — wie mit Lösungen eines niederen Hydrats in ihm, d. h. salzreicheren als das feste Hydrat — der absteigende Ast AB —, die natürlich einen niederen Gefrierpunkt haben müssen, als das reine Lösungsmittel ($CaCl_2 \cdot 6H_2O$ bei 30,2°). Am Punkte B (Temperatur 29,2°, Konzentration 112,8) scheiden sich plattenförmige Kristalle ab, von der Zusammensetzung $CaCl_2 \cdot 4H_2O$, die schon von Lefèbre beschrieben und von Roozeboom mit β bezeichnet wurden. Die Löslichkeit dieses Hydrats steigt kontinuierlich längs BE. In diesem Gebiete sind Kristalle $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ nicht existenzfähig; dagegen läßt sich die

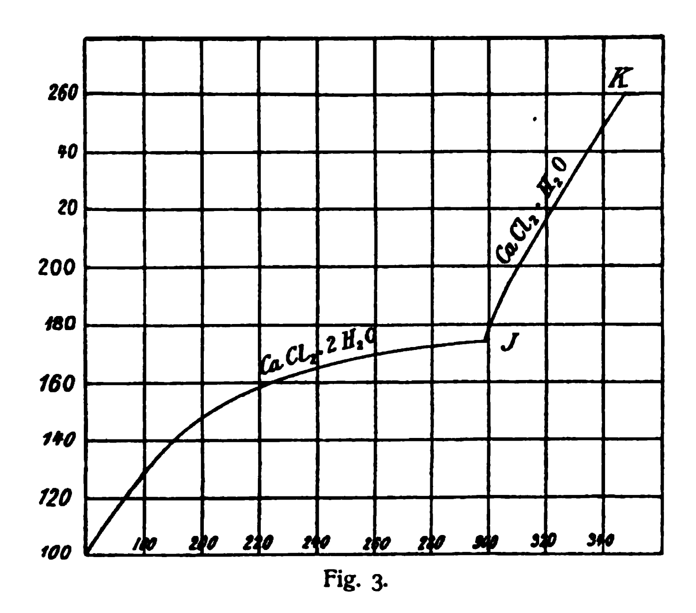


Fig. 3.

Kurve unterhalb B bis F verfolgen, da die Bildung der Hexahydratkristalle eine Verzögerung erleidet. Die Lösungen längs BF sind für Tetrahydrat β gesättigt, für Hexahydrat übersättigt. Erwärmt man das Tetrahydrat β in Gegenwart seiner gesättigten Lösung über 38,4° (E), so wandelt es sich in das Dihydrat $CaCl_2 2H_2O$ um, kühlt man es unter 20° (F) ab, so verwandelt es sich in eine stabilere Modifikation $CaCl_2 4H_2O\alpha$ um. Diese Umwandlung tritt freiwillig nicht oberhalb 20° ein, kann aber durch Reiben oder durch Impfung mit einem α-Kristall im ganzen Existenzbereich des β-Hydrats hervorgerufen werden. Da das α-Hydrat, das schon von Hammerl erhalten wurde, unter allen Umständen das beständigere ist, so muß es eine geringere Löslichkeit besitzen, als die β-Form. Seine Löslichkeitskurve verläuft demgemäß längs CHD. Längs CH (H = 29,8°) sind die Lösungen daher an Tetrahydrat α gesättigt, an Hexahydrat übersättigt. Bei D (45,3°) wandelt sich das Tetrahydrat α unter allen Umständen in das Dihydrat um. Die

Lösungen längs DE sind daher an Dihydrat gesättigt, an Tetrahydrat α übersättigt. Die Löslichkeitskurve des Dihydrats steigt kontinuierlich bis J (175,5°) Fig. 3; bei dieser Temperatur wandelt es sich in das Monohydrat $CaCl_2H_2O$ um, dessen Löslichkeit unter erhöhtem Druck bis 260° verfolgt wurde (Kurve JK). Bei dieser Temperatur ungefähr scheidet sich wasserfreies Salz aus der Lösung ab. Theoretisch müßte die Löslichkeitskurve der reinen $CaCl_2$ kontinuierlich bis zu dessen Schmelzpunkt, 723°, verlaufen. Doch konnte sie aus experimentellen Gründen nicht weiter untersucht werden.

Das Gebiet der stabilen Existenz jedes einzelnen Hydrats ist vollständig bestimmt durch die Knickpunkte der Löslichkeitskurven, die sich als Schnittpunkte der den verschiedenen Hydraten zukommenden Kurven darstellen. An jedem solchen Schnittpunkte, der zugleich ein Umwandlungspunkt für die Hydrate ist, die zu den sich schneidenden Linien gehören, bestehen 4 Phasen nebeneinander (2 Hydrate, Lösung, Dampf). Da das System $CaCl_2 + H_2O$ aus zwei unabhängigen Bestandteilen besteht, so ist an diesen vierfachen Punkten die Anzahl der Freiheiten Null. Jede Änderung der Temperatur muß also zum Verschwinden einer Phase führen. Die Phasen, die an den einzelnen Schnittpunkten miteinander im Gleichgewicht stehen, sind folgende

						Dampfdruck
1.	— 55°	Eis,	$CaCl_26H_2O$,	Lösung,	Dampf	0 mm Hg
(H)	+ 29,8°	$CaCl_26H_2O$,	$CaCl_24H_2O\alpha$	„	„	6,80 „ „
(B)	+ 29,2°	$CaCl_26H_2O$,	$CaCl_24H_2O\beta$	„	„	5,67 „ „
(E)	+ 38,4°	$CaCl_24H_2O\beta$,	$CaCl_22H_2O$	„	„	7,88 „ „
(D)	+ 45,3°	$CaCl_24H_2O\alpha$,	$CaCl_22H_2O$	„	„	11,77 „ „
(J)	+ 175,5°	$CaCl_22H_2O$,	$CaCl_2H_2O$	„	„	842 „ „
(K)	ca. 260°	$CaCl_2H_2O$,	$CaCl_2$	„	„	mehrere Atmosphären.

Die letzte Reihe gibt die Dampfdrucke an, unter denen die betreffenden Systeme stehen. Es ist selbstverständlich, daß an diesen vierfachen Punkten die Dampfdrucke der einzelnen Hydrate und der Lösung gleich werden. Die Dampfdruckkurven der gesättigten Lösungen schneiden sich also in denselben Punkten wie die Löslichkeitskurven.

Der Punkt A (Schmelzpunkt des Hexahydrats) ist nach Roozeboom kein Knickpunkt, sondern ein Maximum, an dem die Tangente zur Löslichkeitskurve parallel wird. Dagegen hatte Le Chatelier[70]) aus theoretischen Gründen Einspruch erhoben und gezeigt, daß die Versuche Roozebooms sich sehr wohl damit vereinbaren ließen, daß im Punkt A sich die Kurventeile OA und AB in einem Winkel schnitten, so daß der Differentialquotient der Löslichkeit nach der Temperatur nicht = 0, sondern unbestimmt würde. Hiergegen hatte Roozeboom[71]) geltend gemacht, daß, da A kein Umwandlungspunkt zwischen zwei festen Hydraten ist, das System $CaCl_2 + H_2O$ nach der Phasenregel noch eine Freiheit hätte und somit eine kontinuierliche Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur wahrscheinlich sei. Eine experimentelle Entscheidung versuchte Lidbury[72]) herbeizuführen durch genaue Schmelzpunktsbestimmungen von $CaCl_2 + (6 + a)H_2O$, wobei a eine kleine Zahl war.

Die erhaltene Schmelzpunktskurve hatte beistehende Form (Fig. 4); sie besaß keinen Knick, sondern ein Maximum, bestätigte also die Roozeboomsche Ansicht. Bedeutet x das Molenverhältnis $H_2O : CaCl_2$, so ergeben sich für die Gleichgewichtspunkte folgende Temperaturen:

x	t	$\frac{dt}{dx}$
5,54	29,312°	1,51
5,745	29,714°	0,86
5,88	29,866°	0,60
5,955	29,911°	0,20
5,99	29,918°	0,07
6,02	29,920°	— 0,15
6,065	29,913°	— 0,91
6,16	29,854°	— 1,53
6,44	29,530°	

Küster hat (Hamburger Natf.-Vers. 1901; cf. auch Kremann, Wien. Akad. Ber. Juli 1904) darauf aufmerksam gemacht, daß solche Kurvenpunkte dann Maxima sein müssen, wenn es sich um den Schmelzpunkt einer Verbindung (hier $CaCl_2 \cdot 6H_2O$) handelt, die mit erheblichen Mengen ihrer Komponenten ($CaCl_2$ und H_2O) im homogenen Dissoziationsgleichgewicht sich

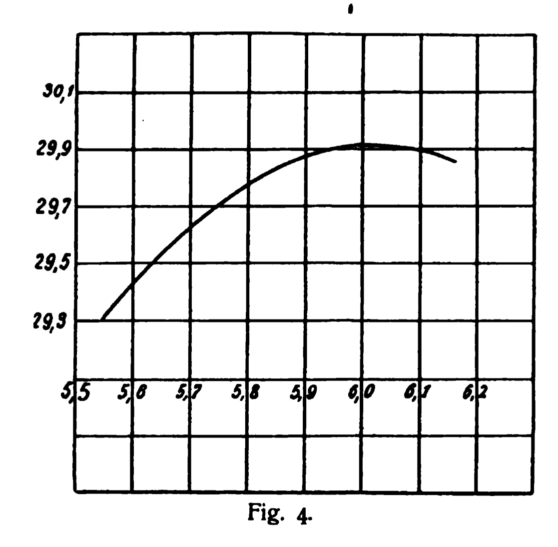


Fig. 4.

befindet. Das Maximum wird dagegen um so mehr zu einem scharfen Schnittpunkt, je weniger die Schmelze der Verbindung in die Komponenten dissoziiert.

Zur Kenntnis der einzelnen Hydrate ist folgendes zu bemerken:

Das Hexahydrat, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, kristallisiert in hexagonalen, oft gestreiften sechsseitigen Säulen. Sein spez. Gew. ist nach Clarke[73]) 1,61 – 1,68, nach Schröder[74]) 1,654.

Das Tetrahydrat α, $CaCl_2 \cdot 4H_2O$, gehört dem rhombischen System an; es ist von Hammerl bei wiederholtem Schmelzen von $CaCl_2 6H_2O$ erhalten worden.

Das Tetrahydrat β, $CaCl_2 \cdot 4H_2O$, ist gegenüber dem α-Hydrat unbeständig. Es entsteht durch Abkühlen einer Lösung, die mehr als 1 Mol. $CaCl_2$ auf 6 Mol. H_2O enthält.

Das Dihydrat, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, wurde von Graham durch Erhitzen des Hexahydrats im Vakuum und von Mitscherlich beim Erhitzen über 200°

erhalten. Über seine Kristallform liegen keine Angaben vor, ebensowenig wie über die des Monohydrats $CaCl_2H_2O$, das bis jetzt nur von Roozeboom dargestellt wurde.

Das wasserfreie Chlorcalcium $CaCl_2$ entsteht bei starkem Erhitzen jedes Hydrats (über 260⁰). Sein spez. Gew. ist 2,20—2,24 (Schröder[75]); es schmilzt nach Carnelley[76]) bei 719⁰, nach Ruff[77]) bei 780⁰, nach M. Crae[78]) bei 802⁰. Die höchste Zahl ist die wahrscheinlichste. Die Dichte des geschmolzenen beträgt beim Schmelzpunkt 2,26 (Ruff), nach Quincke[79]) 2,12. In der Weißglühhitze ist es flüchtig (Mitscherlich[80])). Das geschmolzene Chlorcalcium erleidet offenbar mit in der Luft vorhandenen Flüssigkeitsspuren eine geringe hydrolytische Dissoziation in CaO und 2HCl, da es nach dem Schmelzen alkalisch reagiert. Dies wird verhindert durch den Zusatz von Chlorammonium beim Schmelzen. Infolge der starken Zersetzung dieses Salzes wird der Partialdruck des freien Chlorwasserstoffs vergrößert und die ohnehin schwache Dissoziation des $CaCl_2$ zurückgedrängt. Durch Wasserdampf wird dieselbe naturgemäß vermehrt.

Das wasserfreie Chlorcalcium bindet mit großer Heftigkeit Wasser; es wird daher in der Technik und im Laboratorium als Trockenmittel verwendet, natürlich nur für Gase und Flüssigkeiten, mit denen es nicht reagiert (z. B. nicht für NH_3). Dies, sowie die Wärmeentwicklung beim Lösen, sprechen dafür, daß dabei zugleich eine chemische Bindung des Wassers erfolgt, deren Produkte unter Umständen als Kristallhydrate auftreten.

Zur quantitativen Bestimmung von Wasser wird es z. B. in der organischen Elementaranalyse gebraucht.

Thermochemie des Chlorcalciums. Die molekulare Bildungswärme des wasserfreien $CaCl_2$ beträgt bei Zimmertemperatur + 169820 cal. (Thomsen[81])), die des Hexahydrats + 191980 cal., also die Hydratationswärme + 22160 cal.

Die Lösungwärme des wasserfreien Salzes beträgt + 17410 cal. (in 300 Mol. H_2O), die des Hexahydrats — 4310 cal. (in 400 Mol. H_2O); die Schmelzwärme des Hexahydrats 11417 cal (Pickering[82])). Bei der Auflösung des Hexahydrats tritt also eine starke Abkühlung ein; daher, und wegen seiner großen Gefrierpunktserniedrigung (s. u.) wird das wasserhaltige Salz seit längerer Zeit zu Kältemischungen verwendet.

Hammerl (l. c.) fand das Temperaturminimum beim Vermischen von 1 Mol $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ und 8,45 Mol H_2O (als Schnee) zu —54,9⁰. Es ist die Temperatur des kryohydratischen Punktes (s. o.).

Die Verdünnungswärmen von $CaCl_2$-Lösungen sind von Pickering[82]) untersucht worden. Für 18⁰ ist dieselbe Q_∞ (bis zu unendlicher Verdünnung) für 1 Mol $CaCl_2 + xH_2O$.

x	Q_∞
6	6662
7	5472
8	4446
9	3711
10	3079
15	1768
20	1414
50	917

x	Q_∞
100	772
200	690
1500	344
3500	189

Thomsen hatte etwas höhere Werte erhalten.

Pickering bestimmte auch die spez. Wärmen wässriger $CaCl_2$-Lösungen und erhielt bei 18° folgende Werte[83]):

Proz. $CaCl_2$	C
39,06	0,6253
22,66	0,7683
12,39	0,8841
6,51	0,9370
2,34	0,9707
1,62	0,9860
0,43	0,9994.

Die Lösungen des Chlorcalciums. Die Eigenschaften der wässrigen Chlorcalciumlösungen bieten ein besonderes Interesse zur Entscheidung der Frage nach der Existenz von Hydraten in Lösungen, infolge des hohen Kristallwassergehaltes des festen Salzes. Die Literatur über die Eigenschaften der $CaCl_2$-Lösungen ist daher eine sehr große.

Die Löslichkeit des $CaCl_2$ ist von Kremers[84]), Mulder[85]), Poggiale[86]) Hammerl (l. c.), Étard[87]) und Roozeboom (l. c.) bestimmt worden. Die Angaben des letzteren sind die neuesten und wohl zuverlässigsten; sie sind in den oben stehenden Kurven aufgezeichnet.

Nach Étard gilt für die in 100 g Lösung enthaltene Menge $CaCl_2$ (c) zwischen — 18° u. + 6° die Gleichung

$$c = 32 + 0{,}2148\,t, \text{ zwischen } 50^0 \text{ u. } 170^0$$
$$c = 54{,}5 + 0{,}0755\,(t-50).$$

Doch sind diese Beziehungen, wie der Vergleich mit den Roozeboomschen Kurven zeigt, sicher nicht streng richtig.

In Salzsäure ist die Löslichkeit, wie in allen gleichionigen Elektrolyten, infolge des Rückganges der elektrolytischen Dissoziation, geringer. Bei 12° lösen sich in gesättigter Salzsäure 27 Proz. $CaCl_2$ (Ditte[88])). Es findet daher jedenfalls keine beträchtliche Komplexbildung statt. Aus dieser Lösung kristallisiert das Dihydrat aus.

Das spezifische Gewicht von Calciumchloridlösungen ist ebenfalls von mehreren Forschern bestimmt worden (Schiff[89]), Kremers[90]), Gerlach[91]), F. Kohlrausch[92]), Bremer[93]), Zepernik u. Tammann[94]) und Pickering[95])). Die Angaben der einzelnen Autoren weichen nicht unerheblich voneinander ab; die Werte von Bremer sind die höchsten. Dieser untersuchte hauptsächlich die Volumenausdehnung mit der Temperatur und fand, besonders für höhere Konzentrationen, für die Dichte der Lösungen das Gesetz bestätigt

$$d = d_0(1 - at - bt^2).$$

d_0, a und b sind nur von der Konzentration, nicht von der Temperatur abhängig. Für diese beiden letzteren gilt die Beziehung

$$a = c + xp + yp^2$$
$$b = c - \zeta p - \eta p^2,$$

wenn p der Prozentgehalt der Lösung bedeutet; c, x, y, ξ, η sind konstant, und zwar ist ferner $\frac{x}{\xi} = \frac{y}{\eta}$.

Die neuesten und wohl auch zuverlässigsten Bestimmungen der Dichte verschieden konzentrierter Lösungen bei konstanter Temperatur rühren von Pickering (l. c.) her. Er fand bei 17,925°

g $CaCl_2$ in 100 g Lösung	s.
51,01	1,51784
46,97	1,47300
43,61	1,43583
40,14	1,39649
35,91	1,34857
30,70	1,29032
25,00	1,22946
19,99	1,17905
15,06	1,13123
10,21	1,08659
5,34	1,04381
3,34	1,02679
1,696	1,01292
0,854	1,00583.

Der große Ausdehnungskoeffizient der Chlorcalciumlösungen mit der Temperatur macht dieselben sehr geeignet zur Herstellung von Thermoregulatoren.

Die Erniedrigung der Temperatur des Dichtemaximums von Wasser durch Zusatz von $CaCl_2$ ist nach de Coppet[96]) ungefähr proportional dessen Konzentration

Mol im Liter	t	dt	$\frac{dt}{m}$
0,0431	3,208°	— 0,776°	18,00
0,0744	2,645°	1,337°	17,97
0,1500	1,234°	2,748°	18,31

Dampfdruck der festen Hydrate und der Lösungen. Der Dampfdruck der festen Hydrate ist zuerst von Lescoeur[97]) gemessen worden zum Zweck einer Charakterisierung der einzelnen Hydrate. Entwässert man nämlich allmählich ein System von $CaCl_2 + H_2O$ bei konstanter Temperatur, so sinkt der Dampfdruck stetig, bis die Zusammensetzung des Systems die eines festen Hydrats nur wenig unterschritten hat. Dann bleibt er konstant, bis die Zusammensetzung des nächst niedrigeren Hydrats erreicht ist, um dort plötzlich wieder auf einen konstanten Wert zu sinken. Ein System aus zwei festen Hydraten besteht nämlich aus 3 Phasen und 2 unabhängigen Bestandteilen und hat mithin nur eine Freiheit. Bei konstanter Temperatur muß daher der Dampfdruck unabhängig von der Menge der Hydrate sein. So sank bei 100° der Dampfdruck stetig bis 132 mm (Zusammensetzung $CaCl_2 + 4H_2O$), blieb dann konstant und sank plötzlich bei einer Zusammensetzung $CaCl_2 + 2H_2O$ auf 60 mm. Bei der Zusammensetzung $CaCl_2 + H_2O$ sinkt die Spannung plötzlich auf einen sehr kleinen Wert, so daß auch die Existenz des Monohydrats wahrscheinlich wird (später von Roozeboom dargestellt). Die Abhängigkeit des Dampfdrucks der festen Hydrate von der Temperatur zeigt folgende Tabelle:

t	p $CaCl_2 \cdot 4H_2O$ mit $CaCl_2 \cdot 2H_2O$	p $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ mit $CaCl_2 \cdot H_2O$
36,5°	8,5 mm	4 mm
65°	32 "	13 "
78°	57 "	24 "
100°	132 "	66 "
129°	—	175 "

Müller-Erzbach[98]) hat den Dampfdruck der festen Hydrate bei niederer Temperatur bestimmt, ebenso Roozeboom in Gegenwart der gesättigten Lösung. Ist p der Dampfdruck des Hydrats, P der des reinen Wassers, so ist die relative Dampfspannung $\frac{p}{P}$ für die einzelnen Hydrate

$CaCl_2 \cdot 6H_2O$		$\alpha CaCl_2 \cdot 4H_2O$		$\beta CaCl_2 \cdot 4H_2O$	
10°	0,380 (R)	20°	0,273 (R)		0,205 (R)
20°	0,323 "	25°	0,244 "		0,197 "
30,2°	0,210 "	29,8°	0,218 "	29,2°	0,188 "
		35°	0,207 "		0,173 "

$CaCl_2 \cdot 2H_2O$		$CaCl_2 \cdot H_2O$	
40°	0,155	160°	0,160
50°	0,168	175°	0,124
60°	0,178	180°	0,121
70°	0,184	190°	0,118
80°	0,188	200°	0,116
100°	0,191	205°	0,115
125°	0,187		

Ältere Angaben von Müller-Erzbach[99]) über den Dampfdruck des Hexahydrats sind bedeutend kleiner als die Werte Roozebooms, doch sind diese wohl die zuverlässigeren, da Müller-Erzbach selbst die von ihm in früheren Arbeiten benutzte Methode als unzureichend aufgegeben hat.

Der Dampfdruck der gesättigten Calciumchloridlösungen ist von Roozeboom (l. c.) gemessen worden, der der verdünnteren von Wüllner[100]), Tammann[101]) und Emden[102]), und zwar miteinander widersprechenden Ergebnissen. Nach letzterem, dessen Messungen die neuesten sind, gilt, im Gegensatz zu Tammann, für $CaCl_2$-Lösungen das Babosche Gesetz von der Unabhängigkeit der relativen Dampfspannung von der Temperatur. So ist z. B. für eine Lösung, die 12,55 g $CaCl_2$ auf 100 g H_2O enthält:

t°	P (H_2O)	p (Lösung)	$\frac{p}{P}$
19,64	17,09 mm	16,0 mm	0,936
24,19	22,54 "	21,0 "	0,931
34,74	41,36 "	38,5 "	0,930
40,85	57,58 "	53,5 "	0,920
50,04	92,19 "	85,9 "	0,931
61,38	158,34 "	146,8 "	0,927
75,44	293,18 "	273,25 "	0,932
85,23	436,13 "	407,3 "	0,933
96,94	679,15 "	633,35 "	0,932.

Das Wüllnersche Gesetz dagegen, Proportionalität der Dampfdruckerniedrigung mit der Konzentration, findet Emden nicht bestätigt, wenn

man als Konzentration c die Anzahl g $CaCl_2$ bezeichnet, die in 100 g H_2O gelöst sind, jedoch dann, wenn man als Konzentration c' die Anzahl g $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ definiert, die in 100 g H_2O gelöst sind.

Bedeutet $y = \frac{P-p}{P} \cdot \frac{1000}{c}$ und $y' = \frac{P-p}{P} \frac{1000}{c'}$, so erhält Emden folgende Tabelle:

c	y	c'	y'
12,55	5,44	28,22	2,42
15,104	5,51	34,94	2,38
19,99	5,86	48,96	2,39
19,752	5,97	48,24	2,45
20,22	6,06	49,64	2,47

Sehr genaue Messungen sind von Dieterici[103]) an verdünnten Lösungen nach einer statischen und von W. Biltz[104]) nach der dynamischen Methode ausgeführt worden, die ebenfalls die Normalität als die Anzahl der Mole des gelösten Stoffes auf 1000 g des Lösungsmittels rechnen. Nach Dietericis Messungen ist bei 0°

n (Mol in 1000 g H_2O)	P—p	$\frac{P-p}{n}$
0,0494	0,0081 mm	0,164
0,0997	0,0149 „	0,149
0,200	0,0352 „	0,186
0,400	0,0732 „	0,178
1,001	0,2040 „	0,204.

Die Siedepunkte von $CaCl_2$-Lösungen sind von Gerlach[105]) und Schlamp[106]) bestimmt worden. Ersterer fand für konzentrierte Lösungen:

g $CaCl_2$ auf 100 H_2O	t
6,0	101°
11,5	102°
16,5	103°
21,0	104°
25,0	105°
41,5	110°
69,0	120°
101	130°
137,5	140°
178	150°
222	160°
268	170°
292	175°
305	178°

Für verdünnte Lösungen ist nach Schlamp (l. c.) die Siedepunktserhöhung dt

gr $CaCl_2$ in 100 H_2O	dt	i
0,585	0,091°	3,32
2,405	0,302°	2,68
5,67	0,718	2,71
7,80	1,012	2,77
9,63	1,295	2,87
10,87	1,49	2,93

Die Gefrierpunkte konzentrierter Calciumchloridlösungen sind von de Coppet[107]), Roozebom[108]), Pickering[109]), die der verdünnten von diesem, Arrhenius[110]), Jones u. Chambers[111]) u. Loomis[112]) gemessen worden. Die letzteren Resultate, die wohl die genauesten sind, sind folgende:

Mol im Liter n	dt	$\frac{dt}{n}$
0,0100	0,0513	5,13
0,0201	0,1013	5,04
0,0502	0,2437	4,85
0,1004	0,4823	4,80
0,2008	0,9718	4,84
0,5021	2,605	5,19

ferner Jones

n	dt	
1,0	6,345°	6,345
1,5	11,296°	7,531
2,0	17,867°	8,334

Für konzentrierte Lösungen fand Pickering.

Mol auf 1000 gr H_2O	dt	
1,82	5,97°	3,28
3,57	15,25°	4,27
5,56	31,25°	5,62
7,14	50,27°	7,04

Die Zahlen von Pickering sind auffallenderweise viel kleiner als die von Jones, was nicht allein durch die verschiedene Konzentrationsrechnung erklärt werden kann.

Der kryohydratische Punkt liegt bei —55° (Roozeboom).

Die innere Reibung von $CaCl_2$-Lösungen ist nach Wagner[113]) (für Wasser $\eta = 1$) bei 25°

n (Mol im Liter)	η
1,0	1,1342
0,5	1,0631
0,25	1,0310
0,125	1,0202

Der Brechungsexponent (für Na-Licht, D) ist nach v. d. Willigen[114])

% $CaCl_2$	t	n_D
40,64	25,65°	1,44279
31,79	21,5°	1,41659
24,38	22,9₀	1,39652
16,65	25,8°	1,37369

Der Brechungsexponent von $CaCl_2$-Lösungen ist ferner von Jones und Getman[115]), Gladstone[116]) und von Bremer[117]) bestimmt worden.

Nach den sorgfältigen Messungen des letzteren ist, wenn n der Brechungsexponent der Lösung (für die D-Linie) ist, n_0 der des reinen Wassers und d das spez. Gewicht.

p gr $CaCl_2$ in 100 gr Lösung	t	n	d	$\frac{n-n_0}{p} \cdot 10^3$	$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$
19,6565	13°	1,3823	1,17210	2,544	0,19912
13,0884	16°	1,36631	1,11139	2,529	0,20176

p gr $CaCl_2$ in 100 gr Lösung	t	n	d	$\frac{n-n_0}{p} \cdot 10^3$	$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$
11,7576	20⁰	1,36225	1,09727	2,475	0,20226
10,9749	17⁰	1,35897	1,09053	2,357	0,20344
9,3168	17⁰	1,35510	19,07890	2,351	0,20187
7,0110	20⁰	1,35089	1,05389	2,525	0,20464

Wie die fünfte Spalte zeigt, ist die Differenz $n-n_0$ proportional der Konzentration p; die sechste Spalte beweist die Gültigkeit der Lorentzschen Formel.

Die Oberflächenspannung von $CaCl_2$-Lösungen ist von Timberg [118]) bestimmt worden. Sie beträgt α in mgr:

t	d_{40} (spez. Gew.)	α
6,73⁰	1,4007	9,581
18,00⁰	1,3938	9,241
46,65⁰	1,3755	8,867
65,47⁰	1,3631	8,553

Das elektrische Leitvermögen von Chlorcalciumlösungen ist bei 18⁰ [119]) (n = Äquivalent im Liter, $\varkappa$ = spez. Leitfähigkeit in reziproken Ohm, λ = das Äquivalentleitvermögen.

n	$\varkappa$	λ
0,938	0,0643	68,6
1,957	0,1141	58,3
3,059	0,1505	49,2
4,253	0,1728	40,6
5,545	0,1781	32,12
6,945	0,1658	23,87
8,468	0,1366	16,13

Für verdünnte Lösungen ist nach Kohlrausch und Grüneisen [120]) und Jones und Chambers [121]):

n	λ_{18° (K.-G.)	v	μ_{25° (J. u. Ch.)
0,0001	115,17	4181,3	265,7
0,0002	114,55	2090,7	253,4
0,0005	113,34	1045,3	246,6
0,001	111,96	522,7	244,9
0,002	110,07	261,3	235,0
0,005	106,77	130,7	222,6
0,01	103,37	65,3	210,8
0,02	99,38	33,3	197,6
0,05	93,29	19,61	185,8
0,1	88,19	12,26	179,4
0,2	82,79	9,80	174,1
0,5	74,92	4,902	164,8
1,0	67,54	3,912	156,6
		1,961	152,1
		6,54	134,3

Bei Kohlrausch und Grüneisen bedeutet λ das Äquivalentleitvermögen, bei Jones und Chambers μ das molekulare Leitvermögen. Die Zahlen der letzteren Autoren (für v und μ) sind daher zum Vergleich mit denen von K. u. G. durch 2 zu dividieren.

Bei 0⁰ beträgt das molekulare Leitvermögen nach Jones und Getman [122])

v	μ	α
0,34	39,55	25,6 %
0,38	44,44	28,8 „
0,42	48,83	31,8 „
0,51	54,43	34,8 „

Der Dissoziationsgrad α ist unter Benutzung des Wertes $\mu_\infty 0^0 = 154$ berechnet worden.

Die Überführungszahl von $CaCl_2$-Lösungen ist von Hittorf[123]), Weiske[124]) und Bein[125]) bestimmt worden. Letzterer fand bei Zimmertemperatur für die Überführungszahl n des Anions

Normalität (Cl')	n
0,01	0,553
0,05	0,583
0,10	0,595
0,25	0,608

In konzentrierten Lösungen ist sie noch beträchtlich größer, ebenso bei Anwendung eines Diaphragmas.

Steele[126]) erhielt nach seiner direkten Methode

Normalität	n
0,5	0,681
1,0	0,697
2,0	0,715

Doch bedürfen diese Zahlen noch einer kleineren Korrektion (Abegg und Gaus[127])). Für sehr verdünnte Lösungen (0,005 n) fanden Steele und Denison[128]) nach der Hittorfschen Methode n = 0,562.

Elektrolyse von $CaCl_2$-Lösungen. Bei der Elektrolyse gibt Calciumchlorid an der Kathode Wasserstoff und $Ca(OH)_2$, an der Anode Cl, O, Hypochlorit und Chlorat. Die theoretischen Grundlagen der Elektrolyse sind dieselben wie bei der der Alkalichloridlösungen (s. d. sowie Förster und Müller[129])). Die Ausbeute an Chlorat ist in alkalischer Lösung besser als in HCl-Lösungen (Oettel[130]), Bischoff und Foerster[131])). Die Kathode überzieht sich nämlich mit einer Schicht von $Ca(OH)_2$, die, gleich einem Diaphragma, die Reduktion des gebildeten Chlorats verhindert. Aus neutralen Lösungen scheiden sich nicht unbeträchtliche Mengen von Perchlorat ab (Bischoff und Foerster), Oettel (l. c.) beobachtete die Ausscheidung von basischem Calciumoxychlorid (s. d.). Die günstigste Ausbeute an Chlorat erhält man bei Anwendung von 8 Amp. pro dm^2 und einer 30 proz. Lösung ($t = 80^0$); besonders bei Zusatz von $H_2Cr_2O_7$ und anderen Sauerstoffüberträgern (Tucker u. Moody[132])).

Die Elektrolyse von geschmolzenem $CaCl_2$ liefert an der Kathode metallisches Calcium (s. d.), außerdem rote bis violette, durchsichtige Kristalle des monoklinen oder triklinen Systems, deren Analyse die Formel CaCl ergab[133]) **(Calciumchlorür).**

Außer in Wasser löst sich $CaCl_2$ auch gut in Äthylalkohol, Propylalkohol, Isobutylalkohol und Amylalkohol; mit den beiden letzteren sind auch feste Verbindungen bekannt (Heindl[134])). In diesen Lösungen, wenigstens in den niederen Alkoholen, ist das Salz zum Teil in seine Ionen gespalten, da es den elektrischen Strom leitet und einen übernormalen osmotischen Druck besitzt. Die Siedepunktserhöhung von

Äthylalkohol durch Calciumchlorid, ist von Woelfer[135]) gemessen und aus ihr nach der bekannten Formel das Molekulargewicht desselben, M, berechnet worden.

Proz. $CaCl_2$	M (110,7)
0,26	75,8
0,43	82,7
0,58	85,2
0,85	90,8

Das Leitvermögen der äthylalkoholischen Lösung ist von Völlmer[136]), das der propylalkoholischen von Schlamp[137]) gemessen worden. Berechnet man den Dissoziationsgrad in Äthylalkohol aus den Siedepunktserhöhungen und den Leitfähigkeiten, so ergeben letztere höhere Werte. Der Schluß von Woelfer (l. c.), daß daher die Moleküle zum Teil assoziiert sein müßten, ist jedoch wegen der Unsicherheit des Grenzwertes λ_∞ nicht zwingend. Dieser Grenzwert für unendliche Verdünnung ist in äthylalkoholischer 0,159, in propylalkoholischer 0,079 desjenigen in wässriger Lösung.

Basisches Calciumchlorid, Calciumoxychlorid, entsteht beim Glühen von $CaCl_2$ und CaO als wasserfreies, beim Abkühlen einer mit $Ca(OH)_2$ bis zum Sieden erhitzten $CaCl_2$-Lösung als kristallwasserhaltiges Komplexsalz. Es hat nach Rose[138]) die Formel $2CaO, CaCl_2 + H_2O$, nach Ditte[139]) und André[140]) die Formel $3CaO, CaCl_2 + 16H_2O$, Zahorski[141]) $3CaO, CaCl_2 + 15H_2O$, nach Grimshaw[142]) $O<^{CaOH}_{CaCl} + 7H_2O$. Es entsteht bei vielen technischen Prozessen, z. B. der Ammoniakdarstellung aus Kalk und Salmiak, der Braunsteinregeneration nach Weldon, dagegen nicht bei der Chlorkalkdarstellung. (Lunge u. Schäppi[143])). Es kristallisiert in langen feinen Nadeln, die sich in Wasser und Alkohol unter Abscheidung von Kalk zersetzen. Ohne Zersetzung löst es sich scheinbar in Glycerin. In $CaCl_2$-Lösungen bildet es offenbar das komplexe Kation $Ca \cdot 3CaO^{\cdot\cdot}$. Die Bildung desselben geht unter Wärmeaufnahme vor sich, daher löst sich Calciumhydroxyd in $CaCl_2$-Lösungen in der Wärme viel besser als in der Kälte. (Zahorski, l. c.) Die Bildungswärme aus den Komponenten ($CaCl_2$ und CaO fest, H_2O flüssig), beträgt nach André[144]) 92000 cal. (cf. auch Tassily[145])).

Calciumbromid, $CaBr_2$. M.-G. = 200,0. Bildung und Darstellung. Dasselbe entsteht in der Hitze aus $CaCl_2$ und CaO und Br, doch gehen diese Reaktionen nicht vollständig vor sich. Faust[146]) vermischt eine Lösung von 20 Teilen S in 240 Teilen Br mit 140 Teilen $Ca(OH)_2$ (als verdünnte Kalkmilch) und leitet in das Gemisch CO_2. Nach dem Zusatz von Alkohol wird von dem entstandenen $CaCO_3$ und $CaSO_4$ abfiltriert und die nur noch $CaBr_2$ enthaltende Lösung eingedampft. Anstatt des S kann man als Reduktionsmittel für Br auch P verwenden (Klein[147]), Pettenkofer[148])), oder schwefligsaures Calcium (Wendler[149])). Nach Stas[150]) entweicht aus einer Mischung von Kalkmilch und Ammoniaklösung nach Zusatz von Br Stickstoff und es bleibt $CaBr_2$ zurück. Ferner kann man es natürlich erhalten durch Neutralisieren von Calciumhydroxyd oder -carbonat mit Bromwasserstoff (Löwig) sowie aus $Ca(OH)_2$ mit Eisenbromidlösung.

Eigenschaften. Das wasserfreie Bromcalcium schmilzt unter teilweiser Zersetzung nach Carnelley[151]) bei ca. 680°, nach Ruff[152]) bei 760°; es siedet bei 806—812° (Carnelley[153])). Sein spez. Gew. beträgt 3,32 (Bödeker[154])). Das wasserfreie Salz ist stark hygroskopisch. Calciumbromid kristallisier

ebenso wie das Chlorid mit 6 Mol Kristallwasser. Nach Lubarski[155]) schmilzt das Hexahydrat bei 38,2°. Niedere Hydrate, wie beim Chlorid, sind nicht bekannt. Aus der gesättigten Lösung kristallisieren nur schwierig die farblosen seidenglänzenden Nadeln des Salzes aus.

Thermochemie der $CaBr_2$. Die Bildungswärme aus den Elementen beträgt nach Thomsen 140850 cal. die Lösungswärme des wasserfreien Salzes in 400 Mol. $H_2O + 24510$ cal., des Hexahydrates $= - 1090$ cal., mithin die Hydratationswärme $(CaBr_2 + 6H_2O) = + 25600$ cal.

$CaBr_2$ ist in Wasser sehr leicht löslich. Die Löslichkeit ist von Kremers[156]) und in neuerer Zeit von Étard[157]) untersucht worden. Nach letzterem lösen sich zu 100 Teilen Lösung:

bei	−22°	−14°	−7°	−6°	+8°	+9°	+11°	+20°	+50°
Proz. $CaBr_2$:	50,3	52,5	52,6	52,6	53,1	55,1	55,7	57,1	62,6

Die Löslichkeitskurve hat die Gestalt einer Geraden. Das gleiche ist zwischen 70° und 170° der Fall (Étard). Zwischen 50° und 70° scheinen 2 Knickpunkte, mithin 2 Umwandlungspunkte in niedere Hydrate zu liegen. Die Dichte von $CaBr_2$ ist nach Berechnungen von Gerlach[158]) aus älteren Versuchen bei 19,5°, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur:

Proz. $CaBr_2$ in 100 H_2O	d	Proz. $CaBr_2$	d
5	1,044	30	1,315
10	1,089	35	1,385
15	1,139	40	1,461
20	1,194	45	1,549
25	1,252	50	1,641

Das Refraktionsäquivalent für die A-Linie ist von Gladstone[159]) nach der Formel $\frac{n-1}{d}$ für eine 41,36 proz. Lösung zu 43,50 bestimmt worden. Die Temperatur des Dichtemaximums von $CaBr_2$-Lösungen ist nach de Coppet[160])

Mol im Liter	t^0	dt	$\frac{dt}{m}$
0,0406	3,157	0,825	20,12
0,1268	1,324	2,658	20,43

Die Dampfdruckerniedrigungen von $CaBr_2$-Lösungen sind von Tammann[161]) bestimmt worden (P—p, in mm Hg).

P reines H_2O	40,54 $CaBr_2$ $6H_2O$ in 100 H_2O	71,92	164,0	231,0
63,0	4,0	8,9	19,2	25,6
98,6	6,8	13,6	30,5	40,3
159,4	11,1	20,3	48,1	63,6
213,2	14,2	27,2	63,7	84,2
273,3	18,4	34,3	82,0	107,4
365,1	24,7	45,5	108,1	140,9
495,7	33,7	60,8	142,9	185,4
632,2	41,8	78,0	183,5	238,8
775,6	52,4	95,6	220,1	271,6

Bei 100° fand Tammann[162])

Mol in 1000 H_2O =	0,5	1	2	3	4	5
P—p (mm Hg) =	17,7	44,2	105,8	191,	283,3	368,5

Die Gefrierpunkte verdünnter $CaBr_2$-Lösungen sind von Jones und Chambers[163]) bestimmt worden.

n (Mol/Liter)	dt	$\frac{dt}{n}$
0,04355	—0,228°	5,24
0,08710	0,445	5,11
0,13065	0,664	5,07
0,17422	0,904	5,18
0,2613	1,368	5,23
0,3484	1,847	5,30
0,4355	2,397	5,50
0,5226	2,949	5,64

Wie die letzte Spalte zeigt, nimmt die molekulare Gefrierpunktserniedrigung schon von ziemlich verdünnten Lösungen an kontinuierlich zu, anstatt, wie es die Theorie fordert, stetig abzunehmen, wenn lediglich die Ionisierung in Frage käme. Ein ähnliches abweichendes Verhalten zeigen die Haloidsalze aller Erdalkalien. Die Unregelmäßigkeit nimmt in der Reihe der Kationen gemäß Ba—Sr—Ca, in der Reihe der Anionen gemäß Cl—Br—J zu.[164])

Ähnliche Abweichungen ergibt auch die Messung des elektrischen Leitvermögens. Dasselbe beträgt bei 25° nach Jones u. Chambers (l. c.):

v.	μ
4898	270,2
2449	262,5
1225	256,0
612,3	248,8
306,2	241,2
153,1	230,3
76,54	219,8
38,27	208,2
14,34	191,9
57,4	174,4
2,193	151,2

Bei 0° ist nach Jones und Getman[165])

v	μ	α
0,55	61,7	28,3
0,66	68,3	31,3
1,10	80,9	37,1
2,21	105,5	48,4

Der Wert des Dissoziationsgrades α ist unter Benutzung des Wertes $\mu_\infty 0^0 = 218$ berechnet worden; dieser letztere erscheint im Vergleich mit dem entsprechenden für $CaCl_2$ (154) außerordentlich hoch. Der Brechungsexponent und das spez. Gew. von $CaBr_2$-Lösungen sind ebenfalls von Jones und Getman (l. c.) bestimmt worden. Bedeutet m die Molar-Konzentration, n den Brechungsexponenten und d die Dichte bei 25°, bez. auf H_2O von 4°, so ist

m	n	d	m	n	d
0,261		1,04400	1,807	1,38581	1,29232
0,452	1,34106	1,07536	2,409	1,40473	1,38577
0,903	1,35661	1,14851	3,011	1,42339	1,48093
1,506	1,37616	1,24474			

Bei der Elektrolyse von $CaBr_2$-Lösungen erhielt Larghel[166]) eine bessere Ausbeute an Bromat als bei den entsprechenden Alkalisalzen.

Eine additionelle Verbindung von Alkohol mit $CaBr_2$, $CaBr_2\,3C_2H_6O$, ist in rhombischen, hygroskopischen Tafeln von Roques[167]) erhalten worden.

Basisches Calciumbromid ist von Tassily[168]) beschrieben worden. Es hat die Zusammensetzung, wohl ohne Individuen darzustellen:

$$CaBr_2 \cdot 3CaO \cdot 16H_2O, \text{ bez. } CaBr_2 \cdot CaO \cdot 3H_2O.$$

Die Bildungswärmen dieser Verbindungen aus $CaBr_2$ fest, CaO fest und H_2O flüssig, betragen 98850, bez. 66700 cal.

Calciumjodid, CaJ_2. M.-G = 293,8.

Bildung und Darstellung. Das Calciumjodid entsteht ebensowie das Bromid aus Kalk und Jodwasserstoff. Anstatt des letzteren verwendet man auch Jod und ein Reduktionsmittel. Als solches ist P und Fe angewendet worden, auch schwefligsaures Calcium.

Liès Bodart und Jodin[169]) reduzieren zunächst $CaSO_4$ mit Kohle zu CaS und tragen in die wässrige Aufschwemmung so lange Jod ein, als noch Entfärbung eintritt. Nach Gay-Lussac[170]) muß die Lösung bei Luftabschluß zum Trocknen eingedampft werden, da das Salz durch Kohlensäure zersetzt wird. (?)

Eigenschaften. Das wasserfreie CaJ_2 schmilzt nach Carnelley[171]) bei 631°, nach Ruff[172]) erst bei 740°. Nach ersterem siedet es bereits zwischen 708 und 719°. Vermutlich ist das Präparat von Carnelley nicht ganz wasserfrei gewesen. Seine Dichte (des erkalteten Salzes) beträgt nach Ruff 4,9. Das wasserfreie Salz zerfließt an feuchter Luft und geht in das kristallwasserhaltige $CaJ_2 \cdot 6\,H_2O$ über.

Tassily[173]) hat seine Formel zu $CaJ_2 \cdot 8\,H_2O$ angegeben; doch steht dieselbe im Widerspruch mit den Beobachtungen von Lubarski[174]), der die Formel mit 6 Mol. Kristallwasser angibt. Dieses Hexahydrat schmilzt bei ungefähr 42° (Lub.).

Die mol. Bildungswärme des CaJ_2 beträgt nach Jul. Thomson 107250 cal., die Lösungswärme des wasserfreien Salzes in 400 Mol H_2O + 27690 cal.

In Wasser ist CaJ_2 leicht löslich; die Löslichkeit ist von Kremers[175]) und Étard[176]) bestimmt. Darnach lösen sich bei

(Kremers) t =	0	20	40	43	92°
gr CaJ_2 in 100 g H_2O	192	204	228	286	435

(Étard) t =	−22	+7	+10	+19	+51	+64	+130	+248°
g CaJ_2 in 100 g Lösung.	61,6	65,0	65,1	66,3	69,4	75,9	81,3	87,1

Nach Kremers Daten scheint zwischen 40 und 43° ein Knickpunkt der Löslichkeitskurve, also ein Umwandlungspunkt des Hexahydrats in ein niederes, zu liegen.

Das spez. Gewicht von CaJ_2 ist bei 19,5° nach Gerlach[177]) bezogen auf Wasser von derselben Temperatur

gr CaJ_2 in 100 H_2O	s
5	1,044
10	1,090
20	1,198
30	1,321
40	1,477
50	1,665
60	1,910

Die Temperatur des Dichtemaximums von CaJ_2-Lösungen beträgt nach de Coppet[178])

Mol/Liter	t^0	dt	$\frac{dt}{m}$
0,0384	2,980	1,002	26,09
0,1166	0,872	3,110	26,63

Die Dichte und die Brechungsexponenten sind von Jones und Getman[178a]) bestimmt worden. (Bezeichnung siehe $CaBr_2$.)

m	n	d_{25^0}	m	n	d
0,078	1,32901	1,01468	1,248	1,38455	1,28070
0,156	1,33272	1,03261	2,148	1,42743	1,48450
0,312	1,34021	1,06948	3,120	1,46998	1,69327
0,624	1,35553	1,14033			

Dieselben Forscher haben auch die Gefrierpunktserniedrigung und die Leitfähigkeiten von CaJ_2-Lösung bestimmt.

Für erstere erhielten sie

m	dt^0	$\frac{dt}{m}$
0,078	0,374	4,85
0,156	0,743	4,77
0,312	1,576	5,05
0,624	3,820	6,12
1,248	10,030	8,04
2,148	27,000	12,37
3,120	60,000	19,23

also ebenso wie bei $CaCl_2$ und $CaBr_2$ mit der Konzentration ansteigende und abnorm hohe Werte für $\frac{dt}{m}$.

Das molekulare Leitvermögen ist bei 0^0

v	μ	α
0,32	36,67	26,0
0,46	56,96	32,0
0,80	74,16	54,0
1,60	87,50	64,0
3,20	96,80	71,0
6,41	103,52	76,0
12,82	108,62	80,0

Für die Berechnung des Dissoziationsgrades α wurde der Wert $\mu_\infty 0^0 = 135{,}7$ zugrunde gelegt.

In Äthylalkohol ist Calciumjodid leicht löslich; die prozentische Löslichkeit in diesem nimmt ebenso wie in Wasser bei den Erdalkalihaloiden in der Reihe Cl — Br — J beträchtlich zu.

Ein basisches Salz des CaJ_2 ist von Tassily[179]) beschrieben worden. Es hat die Formel $CaJ_2\,3\,CaO \cdot 16\,H_2O$; seine Bildungswärme, bei Anwendung von flüssigem Wasser, beträgt 103300 cal.

Calciumtetrajodid, CaJ_4, ist von Jul. Meyer[180]) dargestellt worden. Ein äquimolekulares Gemisch von CaJ_2 und J_2 schmilzt bei 70—80° mit tiefschwarzer Farbe und zeigt nach dem Erstarren ein kristallinisches Gefüge. Es besitzt auch in der Wärme (bis 100°) keinen merklichen Partialdruck von Jod, was für seine Natur als chemische Verbindung spricht. Die Existenz der Verbindung CaJ_4 in wässriger Lösung wird durch Gefrierpunktsmessungen bewiesen. Löst man nämlich Jod in CaJ_2-Lösungen auf (die Löslichkeit beträgt 8,062 g J in 100 cbcm einer 10prozentigen Lösung bei 13,5°), so zeigen diese Lösungen keine größere, sondern meistens eine geringere Gefrierpunktserniedrigung als reine CaJ_2-Lösungen. Die elektrolytische Dissoziation des Tetrajodids scheint daher geringer zu sein als die des normalen. Durch Schwefelkohlenstoff und Chloroform werden sowohl aus den festen Verbindungen wie den Lösungen 2 Atome Jod entfernt. Die wässrige Lösung enthält wahrscheinlich ebensowie die der Alkalipolyjodide die komplexen Anionen J_3', so daß dem Tetrajodid die Formel $Ca^{\cdot\cdot} J' \cdot J'_3$ zuzuschreiben wäre.

Calciumcyanid, $Ca(CN)_2$, M.-G. = 92,1, kann durch Einleiten von Cyanwasserstoff in Kalkwasser dargestellt werden, ferner durch Schmelzen von Ferrocyancalcium unter Abschluß der Luft und Auslaugen der Schmelze mit Wasser (Schulz)[181]). Nach beiden Methoden erhält man zunächst die Lösungen des Salzes, aus denen es sich beim Einengen in wasserfreien kleinen Würfeln abscheidet. Reine Lösungen reagieren basisch infolge hydrolytischer Spaltung. Sie besitzen also einen beträchtlichen Partialdruck von undissoziiertem Cyanwasserstoff, der sich durch den Geruch zu erkennen gibt. Dementsprechend entwickeln sie mit Säuren auch mit CO_2, leicht Blausäure.

Beim Eindunsten der Lösung im Vakuum über Schwefelsäure entstehen nach Joannis[182]) basische Kristalle $Ca(CN)_2 \cdot 3\,Ca(OH)_2 \cdot 12\,H_2O$, die bei vollständigem Trocknen im Vakuum nur Calciumhydroxyd ergeben.

Calciumcyanamid, $CaCN_2$ ($Ca{=}N{-}C{\equiv}N$), entsteht nach Drechsel[183]) beim Schmelzen von Calciumcyanat neben CO_2, nach Meyer[184]) beim Glühen von Melam ($C_6H_9N_{11}$) mit Calciumhydroxyd und nach einem jüngst entdeckten Verfahren beim Glühen von Calciumcarbid an der Luft oder im Stickstoffstrom (vgl. CaC_2). Es ist in der Hitze sehr beständig, zerfällt aber mit Wasser hydrolytisch in das saure Salz $Ca(CN_2H)_2$. Von Meyer (l. c.) ist auch ein basisches Salz $(CaOH)_2CN_2 \cdot 6\,H_2O$ dargestellt worden.

Calciumoxyd, CaO. M.-G. = 56,1. (Gebrannter Kalk, Ätzkalk.)

Darstellung. Das Calciumoxyd entsteht durch Oxydation des reinen Metalls an der Luft und durch Glühen von Calciumnitrat und Calciumcarbonat. Die letztere Methode wird sowohl im Laboratorium wie in der Technik ausschließlich benutzt.

Die zuerst von Debray 1867 sachgemäß als „Dissoziation" aufgefaßte Zersetzung des kohlensauren Kalkes in Kalk und Kohlendioxyd ist das klassische Beispiel eines Gleichgewichts zwischen zwei festen Körpern und einem Gase. Die Anzahl der Phasen beträgt 3 (CaO, $CaCO_3$ und Gas), die der unabhängigen Bestandteile 2, da die 3 Bestandteile durch eine Gleichung miteinander verknüpft sind, mithin kann das System nur eine Freiheit besitzen. Bei gegebener Temperatur muß daher die Konzentration im Gasraum, d. h. Dissoziationsspannung oder die Maximaltension des Kohlendioxyds, einen unveränderlichen Wert besitzen, der von den Mengen der festen Reaktionsbestandteile völlig unabhängig ist. Le Chatelier[185]) hat die Abhängigkeit

dieses Dissoziationsdruckes von der Temperatur mit großer Genauigkeit gemessen; er beträgt P in mm Hg bei

$t^0 =$	547	610	625	740	745	810	812	865
P =	27	46	56	255	289	678	753	1333

Man kann also den kohlensauren Kalk ohne merkliche Zersetzung bis über 500° erhitzen, wenn auch theoretisch in CO_2-freier Luft und bei Fortführung der abdissoziierten CO_2 bei jeder Temperatur Oxyd aus dem Carbonat entstehen sollte, an gewöhnlicher Luft natürlich erst, wenn ihr CO_2-Partialdruck (ca. 0,4 mm) durch den Dissoziationsdruck des $CaCO_3$ überschritten wird. Der Kohlendioxyddruck steigt dann sehr rasch mit der Temperatur und erreicht bei 812° Atmosphärendruck. Daher muß die Brenntemperatur zur Darstellung von Kalk oberhalb dieses „Siedepunkts" liegen. Die Zersetzung des kohlensauren Kalkes ist daher vollständig dem Verdampfen einer Flüssigkeit unterhalb der kritischen Temperatur ähnlich. Im geschlossenen Gefäß kann sie im allgemeinen nicht vollständig sein, andrerseits wird sie durch mechanische Fortführung des Kohlendioxyds infolge der Verminderung seines Partialdruckes stets zu Ende geführt werden. Hiervon macht die Technik den weitgehendsten Gebrauch, indem sie in den Kalköfen für starke Zugluft sorgt. Um die letzten Spuren von Kohlensäure zu vertreiben, wird die Masse angefeuchtet. Dies hat wohl neben der Auflockerung der Oberfläche auch den Zweck, durch die beim Brennen entweichenden Wasserdämpfe den Partialdruck des Kohlendioxyds zu vermindern. Nach Herzfeld [186]) gelingt vollständige Zersetzung von $CaCO_3$ schon unterhalb 700° bei Fortführung des abgespaltenen CO_2 durch Einleiten von überhitztem Wasserdampf. Eine Zusammenstellung der in der Technik gebräuchlichen Kalköfen siehe bei Dammer, Handbuch der Chem. Technologie, 1895, I 669 ff.

Nach Lebeau [187]) setzt die Gegenwart von Alkalicarbonaten die CO_2-Tension herab, so daß die Zersetzung dieser Gemische erst bei 1000° vollständig wird. Es scheint daher bei hoher Temperatur eine Doppelsalzbildung zwischen dem Ca- und dem Alkalicarbonat einzutreten.

Eigenschaften. Das durch Brennen dargestellte Calciumoxyd ist weiß und amorph, sein spez. Gew. beträgt nach älteren Angaben 3,08—3,18 (Schröder [188])). Nach Moissan [189]) beträgt die Dichte eines bei 1000° gebrannten CaO 3,30. Es schmilzt nur bei sehr hoher Temperatur, nach Hare [190]) im Knallgasgebläse, nach Davy im elektrischen Lichtbogen. Die Schmelze erstarrt kristallinisch, und zwar scheinen zwei verschiedene Modifikationen dieser Kristalle zu existieren. Jouve [191]) erhitzte Kalk und Kohle im elektrischen Ofen und unterbrach den Strom kurz nach Beginn der Reaktion. In der erkalteten Masse fand er durchsichtige prismatische Kristalle von CaO, von der Dichte 2,5. (?)

Moissan (l. c.) schmolz Kalk in seinem elektrischen Ofen bei Anwendung von 300 Amp. und 50—70 Volt und erhielt sowohl durchsichtige wie undurchsichtige Kristalle vom spez. Gew. 3,40, nach einer älteren Angabe 3,12 bei 18°.[192]) Nach Brügelmann [193]) erhält man beim Erhitzen und Schmelzen von $Ca(NO_3)_2$ wasserklare, reguläre Würfel, die bis 2 mm Kantenlänge besitzen können. Ihre Dichte beträgt 3,251.

Geschmolzener Kalk hat ebenso wie der beim Erhitzen von $CaCO_3$ in Gegenwart von Alkalicarbonaten entstehende, die Eigenschaft, chemisch träger zu reagieren, als der gewöhnliche amorphe (Lebeau [187])). Ebenso verhält sich ein isomorphes Gemisch von CaO und Li_2O, das von Lebeau [194])

durch Erhitzen von $CaCO_3$ und Li_2CO_3 in regelmäßigen Oktaedern erhalten wurde.

Amorpher und kristallinischer Kalk ergeben dieselbe Neutralisationswärme (Moissan l. c., Gautier[195]). Geschmolzener Kalk reagiert mit Kohlenstoff unter Bildung von Carbid, mit Silicium unter Bildung eines basischen Silicats, analog mit Bor. Durch Fe, Ni, Co wird er, wahrscheinlich bis zu einem gewissen Gleichgewicht, reduziert (Moissan).

Im Knallgasgebläse strahlt Kalk blendendweißes Licht aus (Drummondsches Kalklicht), im Vakuum unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen leuchtet er orangerot (Crookes[196]).

In der Kälte reagiert wasserfreies Calciumoxyd nicht mit Cl, H_2S, CO_2, SO_2, NO_2; auch HCl bringt nur eine geringe Umsetzung hervor (Veley[197]).

Die Bildungswärme des Calciumoxyds aus den Elementen beträgt nach Thomsen 130930 cal., ziemlich übereinstimmend damit nach Berthelot 132000 cal., dagegen nach Moissan[198]) 145000 cal.

Mit Wasser vereinigt sich CaO zu

Calciumhydroxyd, $Ca(OH)_2$. M.-G. = 74,1. (Gelöschter Kalk.)

Diese Hydratation, das „Löschen" des gebrannten Kalkes, geht unter lebhafter Wärmeentwickelung und heftigem Aufwallen der Masse vor sich.

Die molekulare Hydratationswärme beträgt nach Thomsen 15,540, die Bildungswärme aus den Elementen (Ca, O_2, H_2) 229100 cal. (Moissan).

Die Hydratationsgeschwindigkeit ist in hohem Maße von den Eigenschaften des wasserfreien Kalkes, besonders seiner Reinheit, abhängig. Verunreinigungen beeinträchtigen sie im allgemeinen, besonders SiO_2. Candlot[199]) und Rohland[200]) haben den Einfluß von Fremdstoffen untersucht; es wirken beschleunigend HCl, HNO_3, NH_4Cl, $CaCl_2$, $BaCl_2$, CH_3CO_2H, $NaC_2H_3O_2$, Milchsäure, Asparagin, Alkohol; verlangsamend wirken $B(OH)_3$, KOH, NaOH, $CaCrO_4$, $K_2Cr_2O_7$, Aldehyd, Glyzerin, Rohrzucker, Traubenzucker. Die Beschleuniger scheinen meist H·-Ionen zu sein, die durch Auflösung die Kalkoberfläche freihalten, bei Alkohol ist wohl die Beförderung des Eindringens in die Poren das Wirksame; die Verzögerer sind dagegen Stoffe, welche die Löslichkeit herabdrücken (OH') oder solche, die sich mit dem Kalk zu schwerlöslichen, also die Oberfläche versperrenden, Verbindungen vereinigen (Zucker, Chromat, Borat). Die Geschwindigkeitsbeeinflussung ist also anscheinend von der Beschaffenheit der reagierenden Oberfläche abhängig.

Bei Anwendung von viel Wasser wird die Reaktionsgeschwindigkeit verkleinert, wahrscheinlich weil dann die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht so hoch steigt; geschmolzener Kalk hydratisiert sich nur äußerst langsam (Oddo[201]), Herzfeld[202])). Über den sogenannten totgebrannten Kalk sowie die technische Verwendbarkeit des gelöschten Kalkes siehe unter Mörtel.

Beim Erhitzen verliert der gelöschte Kalk sein Wasser. Sein Dissoziationsdruck beträgt nach Le Chatelier[203]) bei 350 ^{0} 100 mm Hg, bei 450 ^{0} 760 mm. Die Entwässerung gelingt daher rasch erst oberhalb dieser Temperatur.

Das durch Löschen des Oxyds erhaltene Hydroxyd ist ein weißes, staubiges, amorphes Pulver von der Dichte 2,078 (Filhol[204])). Aus den gesättigten Lösungen erhielten Gay-Lussac und Rose[205]) kleine durchsichtige hexaedrische Kristalle. Herzfeld[206]) und Karcz[207]) erhielten ein Hydrat $Ca(OH)_2 \cdot H_2O$, das bei 60—70 ^{0} eine Molekel H_2O abgibt.

Die Lösungswärme des $Ca(OH)_2$ im Wasser beträgt übereinstimmend nach Thomsen und Berthelot + 2790 cal., die Wärmetönung der Reaktion

$$Ca\,(Met.) + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2 + 94100\,cal.\ (Moissan).$$

Gelöschter Kalk zieht Wasser an, ist hygroskopisch, löst sich aber nur wenig in Wasser und zwar mit positiver Lösungswärme, was im Verein mit dem obenerwähnten Hydrat für eine Hydratation spricht. Der Wärmetönung entsprechend löst er sich in kaltem Wasser leichter als in heißem. Die gesättigte Lösung heißt Kalkwasser, in Gegenwart des suspendierten Bodenkörpers je nach dessen Menge Kalkmilch oder Kalkbrei.

Die Löslichkeit des Calciumhydroxyds in Wasser ist, abgesehen von einer großen Anzahl vereinzelter älterer Bestimmungen, systematisch von Lamy[208]), Maben[209]), Herzfeld[210]) und Guthrie[211]) untersucht worden. Lamy fand sie abhängig von der Darstellungsweise (und wahrscheinlich Korngröße, s. $CaSO_4$) des verwandten Calciumoxyds, das er durch Glühen von Nitrat, Carbonat und Hydroxyd erhielt. Bei allen Temperaturen war die Löslichkeit des letzteren am größten, die des ersteren am kleinsten. Auch die Bestimmungen der anderen Autoren zeigen keine sehr gute Übereinstimmung. Es lösen sich g CaO bei

t ⁰	in 1000 g H_2O (Maben)	1000 g H_2O (Herzfeld)	1000 ccm Lösung (Guthrie)
0⁰	1,31	—	—
10⁰	1,29	—	1,342
20⁰	1,26	1,233	1,293
30⁰	1,16	1,130	1,219
40⁰	1,07	1,040	1,119
50⁰	0,98	0,958	0,981
60⁰	0,88	0,864	0,879
70⁰	0,80	0,741	0,781
80⁰	0,73	0,675	0,740
90⁰	0,63	—	0,696
100⁰	0,60	—	0,597

Die Löslichkeit des Calciumhydroxyds wird durch die Gegenwart von Alkalien stark vermindert, und zwar um viel mehr, als der Zurückdrängung der elektrolytischen Dissoziation entspricht (L. Wittstein[212])). Auch Ammoniak wirkt ähnlich, jedoch viel schwächer. d'Anselme[213]) fand folgende Zahlen:

g NaOH im Liter	Löslichkeit von CaO in g pro Liter bei 20⁰	50⁰	70⁰	100⁰
0,000	1,17	0,88	0,75	0,54
0,400	0,94	0,65	0,53	0,35
1,600	0,57	0,35	0,225	0,14
2,666	0,39	0,20	0,11	0,05
5,000	0,18	0,06	0,04	0,01
8,000	0,11	0,02	0,01	Spuren
20,000	0,02	Spuren	0,00	

Die Löslichkeit wird erhöht in Lösungen von $CaCl_2$, $NaNO_3$, KNO_3, NH_4Cl, NaCl und KCl. In Chlorammonium scheint sich nach den Untersuchungen von Berthelot[214]) ein komplexes Salz $2\,NH_4Cl \cdot Ca(OH)_2$ zu bilden, dessen Konstitution aber höchstwahrscheinlich $Ca(NH_3)_2Cl_2 \cdot 2\,H_2O$ ist. Die Löslichkeit in NaCl und KCl ist genauer von Cabot[215]) bestimmt worden. Sie erreicht ein Maximum, wenn die Lösungen ungefähr ein Fünftel ihrer

Sättigungskonzentration an Chlorid enthalten, und sinkt mit steigendem Chloridgehalt schließlich unter den Wert, den sie in reinem Wasser hat.

Sie nimmt in allen Konzentrationen mit steigender Temperatur ab und ist in NaCl größer als in KCl. Diese Löslichkeitserhöhungen sind mindestens teilweise durch doppelten Umsatz mit den Salzen bedingt, indem sich erhebliche Mengen von undissoziiertem oder komplex gebundenem Ca-Salz bilden.

Die Löslichkeit ist ferner, infolge chemischer Bindung, sehr beträchtlich in Lösungen von Glyzerin, sowie Rohrzucker. Nach Bestimmungen von Weisberg[216]) lösen sich bei 15° in 100 ccm Lösung vom Prozentgehalt p an Rohrzucker.

p	0,625	0,964	2,084	3,028	3,451	4,880	6,12
g CaO in 100 cc	4,47	5,09	7,51	9,80	10,91	14,0	16,8
g CaO : 100 g Zucker	71,6	53,4	36,0	32,3	31,7	28,7	27,4

p	6,51	8,20
g CaO in 100 cc	17,9	22,4
g CaO : 100 g Zucker	27,5	27,3

In den konzentrierten Zuckerlösungen ist also die Löslichkeit proportional der Konzentration des Zuckers. Durch Alkohol werden aus diesen Lösungen Saccharate von verschiedener Zusammensetzung gefällt, die auf eine Molekel Rohrzucker 1—6 Mol. CaO enthalten (Péligot[217]), Pelouze[218]), Déon[219]), Berthelot[220])).

Das molekulare Leitvermögen Λ von $Ca(OH)_2$-Lösungen ist nach Ostwald[221]) bei 25° für die Verdünnungen v

v =	64	128	256	512
Λ =	406	426	447	455

Kalkwasser enthält eine starke Base und findet daher in der Technik seiner Billigkeit wegen dementsprechende Verwendung, ferner in der Zuckerindustrie zur Entzuckerung der Melassen. Im Laboratorium dient es besonders als Reagens auf Kohlensäure.

Über die Verwendung des Kalkes als Baumaterial vergl. Mörtel und Zement.

Calciumsuperoxyd, CaO_2. M.-G. = 72,1.

Es läßt sich nicht durch direkte Oxydation des Oxyds im Sauerstoffstrom darstellen, doch sollen geringe Mengen des Superoxyds durch Glühen von ganz reinem $CaCO_3$ im Sauerstoffstrom von Struve[222]) erhalten worden sein. Auf feuchtem Wege gewann es zuerst Thénard[223]), dann Conroy[224]) durch Fällen von Kalkwasser mit Wasserstoff- oder Natriumsuperoxyd. Hierbei entsteht das Hydrat $CaO_2 \cdot 8\,H_2O$, das mit der entsprechenden Bariumverbindung isomorph ist. Durch Erhitzen bei 130° erhielt Schöne[225]) hieraus wasserfreies CaO_2, das sich bei Rotglut in CaO und O zersetzt. Demnach scheint die Dissoziationsspannung des Sauerstoffs schon bei Rotglut oberhalb des Atmosphärendruckes zu liegen; mit Wasserstoffsuperoxyd bildet es eine sehr zersetzliche Verbindung.

De Forcrand[226]) erhielt außer dem oben erwähnten Hydrat aus verdünnten H_2O_2-Lösungen eine Verbindung von der Zusammensetzung CaO_4H_4, die entweder die Konstitution $Ca(OH)_2 \cdot H_2O_2$ oder $CaO_2 \cdot 2\,H_2O$ besitzen kann. Bei ihrer Bildung werden pro Mol 6890 cal. frei, während die Wärmemenge bei Bildung des Hydrats mit $8\,H_2O$ 24666 cal. beträgt. Die

Bildungswärme aus den Elementen beträgt 150430 cal. Nach Rupp[227]) setzt sich CaO_2 ebenso wie BaO_2 und SrO_2 mit Jodid quantitativ um, nach der Gleichung $CaO_2 + 2J' + 4H^{\cdot} = J_2 + Ca^{\cdot\cdot} + 2H_2O$, so daß es jodometrisch titriert werden kann.

Die technische Darstellung gelingt nach Joubert[228]) leicht durch Pressen von trockenem $Ca(OH)_2$ mit Na_2O_2 und Behandeln der Masse mit Eiswasser.

Calciumsulfid, CaS. M.-G. = 72,2.

Calciummonosulfid wurde zuerst von Berzelius[229]) durch Glühen von gebranntem Kalk im Schwefelwasserstrom erhalten. Ferner kann es dargestellt werden durch Glühen von Calciumoxyd mit Schwefeldampf bei Luftabschluß (Becquerel[230]), Forster[231])), mit Natriumsulfid oder Schwefelkohlenstoff (Dubrunfaut[232]), Scheurer-Kestner[233]), Schöne[234])). Die letztere Methode eignet sich besonders zur Darstellung eines reinen Präparates. Die technisch einfachste Darstellung beruht auf der Reduktion des Gipses ($CaSO_4$), und zwar gelingt dieselbe durch Wasserstoff (Unger[235])), Kohlenoxyd (Stammer[236])), Schwefel (Lestini[237])) und vor allem durch Kohle (Berthier[238])).

Das Calciumsulfid wurde früher in großen Mengen in den Sodarückständen des Leblanc-Verfahrens erhalten und zur Regeneration des Schwefels weiter verarbeitet.[239])

Eigenschaften. Das reine Calciummonosulfid ist ein weißes, amorphes Pulver; meist enthält es jedoch die Verunreinigungen des natürlichen Kalkes und Gipses oder Kohle, so daß seine Farbe zwischen gelblichweiß und rötlichweiß schwankt. Dann besitzt es auch die Eigenschaft der Phosphoreszenz, d. h. die Fähigkeit, im Dunkeln zu leuchten, die dem vollkommen reinen Präparat nicht zukommt.[240]) Es führt dann den Namen Cantons Phosphor. An der Luft oxydiert es sich je nach der Herstellungsweise mehr oder weniger leicht, vermutlich je nach der katalytischen Wirksamkeit der beigemengten Verunreinigungen. Durch die Phosphorchloride wird es in Calciumchlorid verwandelt (Baudrimont[241]), durch Fluor schon in der Kälte in Flußspat und Schwefelfluorid (Mourlot[242])).

In geschmolzenem Zustande entsteht es wahrscheinlich bei der Reduktion von $CaSO_4$ durch Kohle im elektrischen Ofen. Das so erhaltene Sulfid ist nämlich nach Mourlot[242]) und W. Müller[243]) kristallinisch und bildet glattflächige Hexaeder, deren Härte nach der Mohsschen Skala 3 und deren Dichte 2,8 oder 2,45 beträgt. Die Bildungswärme des CaS aus den Elementen beträgt nach Sabatier[244]) 46000 cal.

Die Löslichkeit des Calciummonosulfids als solches in Wasser ist sehr gering (Kolb[245]), Béchamp[246]), daher muß das Löslichkeitsprodukt der Ionen $Ca^{\cdot\cdot}$ und S'' sehr klein sein. Die gesättigte Lösung ist, wie alle Sulfidlösungen, hydrolytisch gespalten nach der Gleichung

$$2CaS + 2H_2O = Ca(SH)_2 + Ca(OH)_2 \text{ resp. } S'' + H_2O = SH' + OH',$$

sie enthält also auch SH'- und OH'-Ionen.

Daraus folgt, daß die Löslichkeit in alkalischen Lösungen (Soda, Natronlauge) kleiner sein muß als in reinem Wasser, größer dagegen in sauren, also auch schwefelwasserstoffhaltigen Lösungen, in denen das Calcium als Hydrosulfid (s. u.) gelöst ist. Es gelten hier wahrscheinlich dieselben Betrachtungen wie für die Löslichkeit des $CaCO_3$ (s. d.) in kohlensäurehaltigem Wasser. Doch sind dieselben in diesem Falle noch nicht experimentell geprüft. Ferner soll die Löslichkeit durch Na_2SO_4 vermehrt, durch NaCl vermindert werden.

Calciumhydrosulfid, $Ca(SH)_2$, das saure Calciumsalz des Schwefelwasserstoffs, wurde von Pelouze[247]) durch Einleiten von H_2S in Kalkwasser bis zur Sättigung, ferner von Berzelius durch Einwirkung von H_2S auf wasserfreies $Ca(OH)_2$ und von Béchamp durch Einleiten von H_2S in $CaCO_3$-haltiges Wasser erhalten; doch gehen diese letzten Reaktionen nur bis zu einem bestimmten Gleichgewicht vor sich. In reinem Zustande wurde es von Divers und Tetsukichi-Shimidzu[248]) dargestellt durch Einleiten von H_2S in reinen Kalkbrei. Dieses Verfahren muß aber unter starker Kühlung und in einer H_2S-Atmosphäre ausgeführt werden, weil sonst infolge des hohen H_2S-Dissoziationsdruckes des $Ca(SH)_2$ eine Zersetzung eintritt. Auch aus Calciummonosulfid und Wasser entsteht das Hydrosulfid durch Hydrolyse.

Eigenschaften: Calciumsulfhydrat bildet farblose Prismen mit 6 Mol. Kristallwasser. In Wasser sowie Alkohol ist es leicht löslich. Beim Erhitzen schmilzt es zunächst im Kristallwasser, dann entweicht H_2S und es bleibt Monosulfid zurück.

Das spez. Gew. von Lösungen beträgt bei 23^0

% $Ca(SH)_2$	% $Ca(SH)_2 6H_2O$	d
32	64	1,255
37,5	75	1,310.

(Divers und Shimidzu.) Die Lösung löst beim Erwärmen Schwefel unter Schwefelwasserstoffentwickelung und Polysulfidbildung und wird durch Kohlendioxyd zum Teil zersetzt.

Beim Kochen zerfällt die Lösung nach v. Miller und Opel[249]) in $Ca(OH)_2$ und H_2S, eine Reaktion, welche die starke hydrolytische Spaltung beweist.

Calciumpolysulfide. Wie mit den Alkalien, so vermag Schwefel auch mit Calcium in Wasser leicht lösliche Polysulfide zu bilden. Ihre wässrigen Lösungen erhält man durch Kochen von CaS mit S und H_2O; sie sind gelbrot gefärbt. Beim Eindunsten im Vakuum sind die festen Verbindungen CaS_4, Calciumtetrasulfid und CaS_5, Calciumpentasulfid, allerdings nur in amorphem Zustande erhalten worden. In der Wärme zersetzen sich die konzentrierten Lösungen unter Entwickelung von H_2S infolge der gesteigerten Hydrolyse in $Ca(OH)_2$, CaS und S.

Calciumoxysulfide. Leitet man ein trockenes Gemenge von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff über Calciumhydroxyd, so erhält man ein Gemisch von Calciumhydroxyd und -sulfid, welches 32—33 Proz. Ca enthält. Dasselbe wird von Folkard[250]) als eine Molekularverbindung angesprochen, doch fehlt für diese Annahme ein zwingender Beweis. Beim Erwärmen im indifferenten Gasstrom wird Wasser und Schwefelwasserstoff abgegeben. Nach dem Erhitzen auf Rotglut hat das Gemisch die Zusammensetzung $2CaO \cdot 2CaS \cdot H_2O$. Bei starkem Glühen an der Luft wird es zu $CaSO_4$ oxydiert.

Calciumhydroxyhydrosulfid, $Ca(OH)(SH)$, ist von Divers und Shimidzu (l. c.) durch Zersetzung von Hydrosulfid mit Wasser auch im geschlossenen Gefäß in vierseitigen Prismen erhalten worden. In Wasser ist es leicht löslich, zerfällt aber rasch in Hydroxyd und Hydrosulfid. In Alkohol ist es unlöslich.

Von Komplexen des Calciumhydroxyds und Calciumpolysulfids sind in kristallinischem Zustande zwei Verbindungen bekannt.

1. Herschells Kristalle $3Ca(OH)_2 \cdot CaS_4 \cdot 9H_2O$ wurden von Her-

schell[251]) durch Kochen von 3 Teilen $Ca(OH)_2$, 1 Teil S und 20 Teilen H_2O, und Abkühlen der filtrierten Lösung bei Luftabschluß über Kalk dargestellt. Auch aus der Mutterlauge können nach nochmaligem Kochen mit Calciumhydroxyd neue Kristalle erhalten werden; doch wachsen sie nach Angabe von Schöne[252]) nur auf Calciumhydrat und bei Gegenwart von unterschwefligsaurem Kalk an. Die Herschellschen Kristalle sind orangefarbene, vierseitige Prismen; durch Erwärmung und Behandeln mit Wasser werden sie zersetzt, durch Alkohol nicht. Ihre Lösungen zeigen die Reaktion des Calciumhydroxyds und Sulfids.

2. Buchners Kristalle $4Ca(OH)_2 \cdot CaS_4 \cdot 14H_2O$ wurden zuerst von Buchner[253]) und Bachholz und Brandes[254]) durch Behandeln einer Schmelze von $Ca(OH)_2$ und S mit HCl oder $C_2H_4O_2$ erhalten. Nach Schöne (l. c.) und H. Rose[255]) werden sie durch Kochen von Calciumtetrasulfid, -hydroxyd, -hydrosulfid mit Wasser und Einengen der Lösung über Calciumhydroxyd dargestellt. Da sich das Sulfid beim Kochen von selbst hydrolytisch in Hydroxyd und Hydrosulfid spaltet, so wurden die Kristalle von Schöne auch durch Kochen von Tetrasulfid mit Schwefel erhalten.

Die Bedingungen, unter denen aus diesen offenbar stark komplexen Lösungen die Herschellschen oder die Buchnerschen Kristalle entstehen, sind noch nicht festgestellt worden.

Die Buchnerschen Kristalle sind ebenfalls orangerot, werden jedoch allmählich farblos; sie gehören nach der optischen Untersuchung dem monoklinen System an (Groth[256])).

Ihre Reaktionen sind dieselben wie die der Herschellschen Kristalle.

Calciumselenid, CaSe, wurde von Fabre[257]) durch Einwirkung von Wasserstoff auf Calciumselenat bei Rotglut dargestellt. Es ist weiß, phosphoresziert nicht, ist schwerlöslich in Wasser, löslich in verdünnten Säuren. Seine Bildungswärme differiert nicht sehr von der des Sulfids.

Calciumnitrid, Ca_3N_2, M.-G. = 148,3, wurde zuerst von Maquenne[258]), allerdings nur in unreinem Zustande beim Erhitzen von Calciumamalgam im Stickstoffstrom erhalten. Rein dargestellt wurde es von Moissan[259]) unter Anwendung seines reinen metallischen Calciums. Es bildet hellbraune Kristalle, die bei 1200° schmelzen, sein spez. Gew. ist 2,63 bei 17°. Durch Wasserstoff wird es beim Erhitzen zu Ammoniak und Calciumhydrid reduziert, Chlor und Brom zersetzen es energisch schon bei gewöhnlicher Temperatur, Jod erst beim Erwärmen. An der Luft verbrennt es, der Dampf von S und P wandelt es bei 500° in das Sulfid resp. Phosphid um. Mit Kohle reagiert es bei 800° noch nicht, erst bei der Temperatur des elektrischen Ofens tritt Carbidbildung ein.

Verdünnte Säuren zersetzen es unter Bildung von Calcium- und Ammoniumsalzen, konzentrierte Säuren sind ohne Einwirkung. Beim Erwärmen mit Alkohol entsteht Calciumäthylat und Ammoniak. Wenn erst die Bildung des metallischen Calciums ein technisch einfacher und billiger Prozeß wäre, so würde das Calciumnitrid Verwendung zur Überführung des Luftstickstoffs in Ammoniak finden können (Moissan).

Calciumammonium wurde von Moissan[260]) durch Überleiten von Ammoniak über metallisches Calcium bei 15° unter lebhafter Wärmeentwickelung erhalten. Es besitzt die Zusammensetzung $Ca(NH_3)_4$. An der Luft entzündet es sich, zerfällt nach Doby[261]) mit Alkohol in NH_3 und Ca-Alkoholat. Mit NH_4Cl zersetzt es sich nach der Gleichung $2NH_4Cl + Ca(NH_3)_4$

$= CaCl_2 + 6NH_3 + H_2$ (Moissan[262]). Die entsprechende Reaktion tritt auch mit Schwefelammonium ein. Bei Zimmertemperatur ist es nicht beständig, sondern zersetzt sich unter Bildung von durchsichtigen Kristallen von

Calciumamid, $Ca(NH_2)_2$.

Calciumphosphid, Ca_3P_2, wurde zuerst wohl von Thénard[263]) allerdings nicht in reiner Form, durch Einwirkung von Phosphordampf auf glühenden Kalk erhalten; in reinem kristallisierten Zustande wurde es von Moissan[264]) und Rénault[265]) durch Reduktion von Calciumanhydrophosphat mit Kohle im elektrischen Ofen dargestellt. Moissan wendete einen Strom von 950 Amp. und 45 Volt an, Rénault benutzte viel schwächere Ströme. Durch direkte Einwirkung von Phosphordampf auf reines Calcium erhält man nach Moissan stets amorphes Calciumphosphid.

Eigenschaften. Calciumphosphid, amorphes wie kristallisiertes, ist rotbraun. Es ist schwer schmelzbar, seine Dichte beträgt 2,51. Wasserstoff und die Halogene reagieren mit ihm nicht in der Kälte, letztere jedoch schon bei gelindem Erwärmen. Bei 30° verbrennt es an der Luft mit sehr heller Flamme. Die Einwirkung des Stickstoffs unter teilweiser Bildung von Nitrid beginnt erst bei 1200° merklich zu werden. Von Wasser wird es unter Bildung von Calciumhydroxyd und selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff P_2H_4 zersetzt, ebenso von verdünnten Säuren; absoluter Alkohol und andere organische Flüssigkeiten wirken nicht zersetzend.

Calciumarsenid, Ca_3As_2, wurde 1. von Moissan[266]) durch direkte Vereinigung von metallischem Calcium und Arsendampf hergestellt. Ferner 2. von Lebeau[267]) durch Reduktion von Calciumarsenat mit Kohle im elektrischen Ofen, 3. durch Einwirkung flüssigen Arsenwasserstoffs auf metallisches Calcium und 4. durch Einleiten von Arsenwasserstoff in eine Lösung von Calciumammonium in flüssigem Ammoniak bei —80°. Alle diese Methoden führen zu Produkten, die dieselbe Zusammensetzung, aber verschiedene äußere Eigenschaften haben. Das nach 2. im elektrischen Ofen dargestellte Produkt besitzt kristallinischen Bruch und ist rotbraun, das nach 1. dargestellte hat metallischen Glanz. Seine Dichte beträgt 2,5. Von Halogenen wird es unter Bildung der entsprechenden Halogenide zersetzt und zwar bei um so tieferer Temperatur, je kleiner das Atomgewicht des Halogens ist. Wasserstoff reduziert es nicht unterhalb 800°. Auch Sauerstoff wirkt erst bei höherer Temperatur ein. Oxydationsmittel, z. B. Kaliumchlorat, -nitrat, -permanganat, oxydieren es unter heftiger Wärmeentwickelung. Rauchende Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht ein, doch wird konzentrierte Schwefelsäure zu schwefliger Säure reduziert. Von Wasser wird es unter Entwickelung von Arsenwasserstoff zersetzt.

Mit diesem bildet es bei der Temperatur des flüssigen Ammoniaks eine kristallisierende komplexe Verbindung.

Calciumcarbid, CaC_2. M.-G. = 65,1.

Davy[268]) erhielt bei der Kaliumdarstellung einen Calcium und Kohlenstoff enthaltenden Körper, der mit H_2O ein übelriechendes Gas entwickelte. Wöhler[269]) fand im Jahre 1863, daß die bei der Einwirkung von Kohle auf eine Zinkcalciumlegierung entstehende Schmelze Wasser unter Entwickelung von Acetylen zersetzt. Beide haben also Calciumcarbid, wenn auch in stark verunreinigtem Zustande, in den Händen gehabt. Ebenso gelang Winckler[270]) durch Reduktion von $CaCO_3$ durch Mg die Darstellung einer calciumcarbidhaltigen Masse. Rein dargestellt, und zwar in kristallinischer Form, wurde es jedoch erst von Borchers[271]), der

es nicht beachtete und unabhängig von ihm von Moissan[272]) durch Erhitzen von Kalk und Kohle im elektrischen Ofen, und zwar von letzterem unter Anwendung eines Stromes von 350 Amp. und 70 Volt. Die Umsetzung geht nach der Gleichung vor sich

$$CaO + 3C = CaC_2 + CO.$$

Auch durch Auflösung von Kohle in geschmolzenem CaO entsteht nach Moissan[273]) Calciumcarbid, bei Gegenwart von viel CaO zersetzt es sich zum Teil wieder in metallisches Ca und Kohlenoxyd, nach der Gleichung

$$CaC_2 + 2CaO = 3Ca + 2CO.$$

Diese letzte Reaktion erklärt nach Gin[274]) das Auftreten von metallischem Calcium bei der Carbiddarstellung bei Anwendung sehr hoher Temperaturen.

Es wird sich also jedenfalls um ein von der Temperatur und der Massenwirkung abhängiges Teilungsverhältnis des CaO zwischen den Reaktionen

$$CaO + 3C = CaC_2 + CO \text{ und}$$
$$CaO + C = Ca + CO$$

handeln, oder wie sich daraus durch Subtraktion ergibt, um eine Dissoziation des CaC_2 gemäß der Gleichung

$$CaC_2 \rightleftarrows Ca + 2C.$$

Auch ohne Hilfe des elektrischen Stromes kann CaC_2 dargestellt werden, doch stets nur bei sehr hohen Temperaturen, und zwar nach Travers[275]) aus metallischem Na, C und $CaCl_2$, nach Wolff[276]) mit Hilfe des Goldschmidtschen Verfahrens (Aluminothermie), und nach Borchers[277]) aus $CaCO_3$ und C. Diese Reduktionen gehen nur bei Temperaturen über 2000° vor sich. Technische Bedeutung hat nur die Darstellung im elektrischen Ofen, die in den letzten Jahren durch eine große Anzahl von Patenten vervollkommnet worden ist.[278]) Die Darstellung von reinem CaC_2 gelingt nach Moissan aus CaH_2 oder Ca_2N_3 und C. Bei der Temperatur des schmelzenden Platins erhielt Moissan[279]) im Quarzglas keine Reaktion zwischen CaO und C. Bei der Elektrolyse eines Gemisches von geschmolzenen Calciumsalzen entsteht bei Anwendung einer Kohlekathode an dieser Calciumcarbid, jedoch in wechselnden Mengen (Moissan[280]), Bullier[281])).

Die Bildungswärme des Calciumcarbids aus den Elementen beträgt nach de Forcrand[282]) —7250 cal. (aus Diamant), resp. —650 cal. (aus amorpher Kohle) und die Reaktionswärme bei der Bildung aus CaO und C = —105350 cal. Da also die Bildung von CaC_2 eine endotherme Reaktion ist, so muß nach den bekannten thermodynamischen Prinzipien das Gleichgewicht zwischen den beteiligten Stoffen bei steigender Temperatur zugunsten des CaC_2 und des CO verschoben werden. Da das System aus vier Phasen (CaO, C, CaC_2, Gas) und drei unabhängigen Bestandteilen besteht, so muß jeder Temperatur ein bestimmter Dissoziationsdruck des Kohlenoxyds entsprechen. Dies wurde experimentell von Rothmund[283]) bestätigt. Bei ca. 1620° erreicht derselbe Atmosphärendruck, so daß nur oberhalb dieses Punktes, wo gewissermaßen das CO fortsiedet, praktische Carbidbildung eintreten kann. Bei tieferen Temperaturen gelang es Rothmund, im CO-Strom eine Zersetzung des CaC_2 unter Bildung von CaO und C nachzuweisen. Vermindert man andererseits auf mechanischem Wege, z. B. durch Einblasen von Wasserstoff, den Partialdruck des Kohlenoxyds, so tritt schon bei tieferer Temperatur die Bildung von Carbid und Kohlenoxyd ein, um den Gleichgewichtsdruck des CO wieder herzustellen.

Eigenschaften. Nach Moissan (c. l.) zeigt das CaC_2 immer kristallinischen Bruch, ganz reines Carbid ist farblos und durchsichtig. Das spez. Gew. beträgt 2,22 bei 18°, es ist in allen bekannten Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Das technische Carbid enthält alle Verunreinigungen, die die Ausgangsmaterialien enthalten.

Die große technische Bedeutung des Calciumcarbids beruht vornehmlich auf seiner Verwendung zur Darstellung des Acetylens, welches durch Hydrolyse nach der Gleichung

$$CaC_2 + 2H_2O = C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

unter heftigem Aufschäumen und Wärmeentwickelung entsteht. Demgemäß kann das CaC_2 als ein Ca-Salz mit dem sehr schwach elektroaffinen Anion C_2'' aufgefaßt werden.[284]) Mit diesem reagieren die $H^{\cdot}$-Ionen des Wassers bei der Hydrolyse unter Bildung der freien Säure C_2H_2, Acetylen. Da das Acetylen mit sehr heller Flamme verbrennt, so hegte man große Hoffnungen auf seine Verwendbarkeit als Beleuchtungsmittel im großen. Diese Hoffnungen sind bis jetzt jedoch noch nicht verwirklicht, doch sind dem Calciumcarbid in jüngster Zeit noch andere Gebiete für technische Verwertung eröffnet worden. Da es nämlich aus Kalk und Kohle unter Aufnahme beträchtlicher Energiemengen entsteht, so wird es unter geeigneten Umständen fähig, seinen Energievorrat an andere chemische Verbindungen abzugeben, d. h. solche Reaktionen einzuleiten, die nur unter Zufuhr äußerer Energie von statten gehen können, z. B. alle Reduktionsvorgänge.

Die reduzierende Kraft des Calciumcarbids ist zuerst von Moissan[285]) und Warren[286]), später von Fröhlich[287]), Neumann[288]), v. Kügelgen[289]), Tarugi[290]) und Geelmuyden[291]) untersucht worden. Diese Untersuchungen beschäftigen sich im wesentlichen mit der technisch wichtigen Reduktion von Metalloxyden oder -salzen zu reinen Metallen. Während aber Moissan und Warren die Metalle nie rein, sondern mit ca. 1 Proz. Ca legiert erhielten, gelang es den anderen Autoren durch Anwendung geeigneter Schmelzflüsse, besonders der Chloride des Calciums oder der angewendeten Metalle die reinen Metalle, bez. reine Legierungen der angewendeten Metalloxyde oder -salze herzustellen. Die Reduktion geht unter heftiger Wärmeentwickelung bei Rotglut vor sich. Um sie einzuleiten, genügt es, eine Stelle des Reaktionsgemisches z. B. durch ein Streichholz, anzuzünden.

Der Gleichung, nach der diese Reduktion vor sich geht, geben Neumann und Fröhlich die Form (wenn M ein einwertiges Metall bedeutet)

$$3M_2O + CaC_2 = CaO + 3M + 2CO,$$

v. Kügelgen dagegen

$$5M_2O + CaC_2 = CaO + 5M + 2CO_2.$$

Tatsächlich enthalten die entweichenden Reaktionsgase sowohl Kohlendioxyd wie Kohlenoxyd in Gewichtsverhältnissen, die je nach den angewendeten Versuchsbedingungen und der Natur des zu reduzierenden Oxyds variieren. Wahrscheinlich gehen beide Reaktionen nebeneinander vor sich, und zwar bei schwer zu reduzierenden Metallen vornehmlich die erste, bei leichter zu reduzierenden die zweite, da nach Bodländer[292]) die freie Bildungsenergie des Kohlenoxyds pro Äquivalent Sauerstoff größer ist als die des Kohlendioxyds. Die Annahme, die von Neumann wie von v. Kügelgen zur Aufrechthaltung ihrer Gleichungen gemacht werden muß, daß eines der beiden Gase durch eine sekundäre Reaktion entsteht, ist durch keine experimentelle Tatsache gestützt.

Wirkliche Gleichgewichtszustände sind nicht untersucht worden, doch ist es nach Neumann[293]) kaum zweifelhaft, daß die Neumann-Fröhlichsche und die Kügelgensche Reaktion sich nebeneinander in solchem Verhältnis abspielen, wie es das der jeweiligen Temperatur entsprechende Gleichgewicht

$$M_2O + CO \rightleftarrows M_2 + CO_2$$

erfordert; diesem muß das Resultat der Reaktion gleichzeitig genügen.

Ob der Verwertung des Calciumcarbids als Reduktionsmittel in der Hüttentechnik und der Metallurgie eine große Bedeutung zukommen wird, muß noch als zweifelhaft bezeichnet werden.

Eine weitere Verwendung des Calciumcarbids, welche seinem hohen Energiegehalt zu verdanken ist, ist seine Absorptionsfähigkeit für atmosphärischen Stickstoff.

Bei Rotglut reagiert nämlich, wie von der Cyanidgesellschaft[294]) gezeigt worden ist, Calciumcarbid mit Stickstoff unter Bildung von Calciumcyanamid und Kohle nach der Gleichung

$$CaC_2 + 2N = CaCN_2 + C.$$

Das gewonnene Calciumcyanamid (s. d.) kann sowohl direkt für die Landwirtschaft als Düngemittel, als auch zur Verarbeitung auf Alkalicyanide verwendet werden.

Den übrigen zahlreichen Reaktionen des Calciumcarbids kommt keine technische Bedeutung zu, doch sind sie von theoretischem Interesse.

Landmann[295]) hat die Reduktionswirkung auf organische Haloide, Sulfide usw. untersucht und unter anderem folgende Reaktionen gefunden:

$$2CaC_2 + CCl_4 = 5C + 2CaCl_2$$
$$3CaC_2 + 2CHCl_3 = 8C + 3CaCl_2 + H_2$$
$$2CaC_2 + CS_2 = 5C + 2CaS$$
$$CaC_2 + KCNS = CaS + KCN + 2C.$$

Mit den Halogenen, P, As reagiert es nach Moissan[296]) bei höherer Temperatur, ebenso mit Borsäure (Geelmuyden) unter Bildung von Calciumborid, mit den Alkalimetallen, Magnesium und Wasserstoff jedoch nicht.

Calciumsilicid, $CaSi_2$. Ein Produkt, welches die ungefähre Zusammensetzung $CaSi_2$ hatte, wurde schon von Wöhler[297]) durch Zusammenschmelzen von Si, $CaCl_2$, NaCl und Na erhalten. Ferner wurde seine Entstehung als Nebenprodukt bei der Calciumcarbiddarstellung im elektrischen Ofen von Le Chatelier[298]), de Chalmot[299]) und Moissan[300]) nachgewiesen. In reinem Zustande wurde es zuerst von Moissan[301]) durch Reduktion von Kieselsäure durch metallisches Ca unterhalb Rotglut, durch direkte Vereinigung von Calcium und Silicium und schließlich durch Zusammenschmelzen von CaO und Si im elektrischen Ofen mittels eines Stromes von 600 Amp. und 60 Volt dargestellt. Die Reaktion geht in diesem Falle nach der Gleichung $2CaO + 5Si = 2CaSi_2 + SiO_2$ vor sich. Das auf diese Weise dargestellte Calciumsilicid wird nach Moissan und Dilthey[302]) nur langsam von Wasser, Schwefelsäure oder Salpetersäure, rascher durch Alkalien unter Entwicklung von reinem Wasserstoff zersetzt. Konzentrierte Salzsäure greift es rasch an unter Bildung von Wasserstoff und Siliciumwasserstoff. Nach Bradley[303]) und Jakobs[304]) bildet sich bei der Einwirkung verdünnter Säuren Wasserstoff und Silicoacetylen Si_2H_2.

Das von Moissan und Dilthey dargestellte Calciumsilicid ist kristalli-

nisch, besitzt silbergraue Farbe und metallischen Glanz. Es hat ungefähr die Härte von Quarz und die Dichte 2,5.

Calciumborid, CaB_6. Es wird nach Moissan und Williams[305]) durch Erhitzen von Calciumoxyd mit Bor oder besser durch Reduktion von Calciumborat mit Aluminium und Zuckerkohle im elektrischen Ofen erhalten (300 Amp., 4 Volt). Zur Reinigung von hierbei als Nebenprodukt entstehenden harzigen, organischen Massen muß das Produkt mit Äther und Toluol gewaschen werden. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel CaB_6. Seine Dichte beträgt bei 15° 2,23. Es ist ein sehr hartes, glänzendes, schwarzes, kristallinisches Pulver. In ganz dünnen Schichten erscheinen die Kriställchen gelb. Mit Wasserstoff reagiert es nicht, mit Fluor schon in der Kälte heftig, mit Chlor, Brom, Jod erst bei Rotglut. Vom Wasser wird es nicht zersetzt, jedenfalls nicht unter 1000°. Calciumborid, das im elektrischen Ofen geschmolzen war, zersetzt jedoch Wasser unter Entwicklung von Wasserstoff. Es scheint also beim Schmelzen eine chemische Veränderung vorzugehen. Geelmuyden[306]) erhielt Calciumborid aus Calciumcarbid und Borsäure.

Calciumhypochlorit, $Ca(ClO)_2$, resp. sein Anion ClO' ist wohl jedenfalls als die wirksame Verbindung des Chlorkalks aufzufassen.

In reinem Zustand wurde es von Kingzett[307]) durch vorsichtiges Auftauen des beim Gefrieren von Chlorkalklösung enthaltenen Kryohydrats dargestellt. Es kristallisiert in federförmigen Kristallen mit 4 Mol. H_2O. Tiesenholt[308]) erhielt durch Einwirkung von Cl_2O auf trockenes Calciumhydrat kein reines Präparat, da der Kalk nicht soviel Säureanhydrid aufnahm, wie seinem Äquivalentgewicht entsprach.

Chlorkalk oder Bleichkalk heißt das Einwirkungsprodukt von Chlor auf gelöschten Kalk ($Ca(OH)_2$); dieser absorbiert je nach den äußeren Umständen (Reinheit, Oberflächenbeschaffenheit, Feuchtigkeit, Temperatur) verschiedene Mengen von Chlor, die durch Einwirkung von Säuren auf das Produkt fast quantitativ wieder freigemacht werden. Der Gehalt an diesem durch Säuren freigemachten sogenannten „bleichenden" oder „wirksamen" Chlor bestimmt den technischen Wert des Chlorkalks.

Die Bildung von Chlorkalk ist an die Anwesenheit von Wasser geknüpft; trockenes Calciumoxyd (CaO) absorbiert kein Chlor, ein Gemisch von CaO und $Ca(OH)_2$, sowie bei 100° getrocknetes $Ca(OH)_2$ nur geringe Mengen. Die maximale Ausbeute erhält man bei Anwesenheit von ca. 3,5 Proz. Wasser über das Hydratwasser hinaus, wie folgende Versuche von Lunge und Schaeppi[309]) zeigen:

(Trockenes $Ca(OH)_2$ enthält 24,33 Proz. H_2O.)

H_2O-Gehalt des benutzten Kalkes	Gehalt des Chlorkalkes an wirksamem Cl
6,5	9,06
13,6	32,34
17,6	37,38
21,6	38,82
24,0	40,71
26,0	40,89
27,8	43,13
28,2	40,36
30,1	38,78
31,8	36,85.

Einen Maximalgehalt von 43,14 Proz. Cl erhielt Ditz[310]) durch wiederholtes Hinzufügen von wenig Wasser während des Chlorierens. Obwohl die Einwirkung von Chlor auf Kalk unter Wärmeentwicklung stattfindet, ist die Ausbeute doch nicht bei tiefer Temperatur am größten, da offenbar bei dieser die Geschwindigkeit der Aufnahme gegen Ende der Chlorierung zu gering wird, sondern bei einer mittleren Temperatur von 40—50°, wie folgende Versuche von Lunge und Schaeppi zeigen:

t° bei der Einwirkung	Wirksames Cl	t°	Cl
—17	2,3	40	41,18
0	19,88	45	40,50
+ 7	33,24	50	41,52
+ 21	35,50	60	39,40
+ 25	39,50	90	4,26
+ 30	40,10		

Ditz[310]) erhielt bei —10 bis —20° unter den günstigsten Bedingungen nur einen Chlorkalk von 31,9 Proz. wirksamen Chlors, bei Zimmertemperatur dagegen von 43,14 Proz.

Nach Tarugi (Gaz. chim. ital. **34**, II, 224, 1904) beruht die Bildung von Chlorkalk auf der intermediären Bildung eines Superoxydhydrats, entsprechend den Gleichungen

$$2Cl_2 + 2H_2O = 4HCl + O_2$$
$$Ca(OH)_2 + O_2 = CaO_2(OH)_2$$
$$CaO_2(OH)_2 + 2HCl = CaO_2Cl_2 + 2H_2O.$$

Demnach sei der Chlorkalk als ein Peroxychlorid aufzufassen. Für diese Formel spricht auch die Reaktion mit Hg nach der Gleichung

$$CaO_2Cl_2 + Hg = CaO_2 + HgCl_2.$$

Eigenschaften des Chlorkalks. Chlorkalk ist ein weißes, wenig hygroskopisches Pulver, das an der Luft schwach nach Chlormonoxyd (Cl_2O) riecht. In Wasser löst er sich nicht klar, sondern unter Bildung eines Rückstandes, der je nach den Umständen aus Calciumhydroxyd oder basischem Chlorcalcium besteht (Winteler[311])). Die Lösungen zeigen die Reaktionen der unterchlorigen Säure (siehe unten).

Beim Liegen an der Luft verliert er an wirksamem Chlor durch Entwicklung von etwas Cl und Cl_2O und Bildung von chlorsaurem Salz, das ja mit Säuren in der Kälte kein Cl entwickelt.

Beim Erwärmen auf 100° verliert Chlorkalk etwa die Hälfte seines Wassergehaltes, das übrige Wasser geht zum Teil bei 150° fort, die letzten Spuren jedoch erst bei Rotglut.

Beim Erwärmen bis 70° entwickelt sich nur Cl, oberhalb dieser Temperatur auch Cl_2O und O (Lunge[312])).

Bei 190° ist fast alles bleichende Chlor zerstört (Ditz). Beim Schmelzen entwickelt sich nach Lunge und Schoch[313]) neben geringen Spuren von Cl_2O ausschließlich O und kein Cl, wie Dreyfus[314]) angegeben hatte.

Verdünnte Salzsäure und Kohlendioxyd, dieses aber nur, wenn es nicht ganz trocken ist (Ditz), machen im Gegensatz zu anderen Säuren, die auch Cl_2O entwickeln, aus dem Chlorkalk schon in der Kälte fast alles Chlor frei; auf diesem Umstande beruht seine Verwendung als Bleich-, als Oxydations- und Desinfektionsmittel, ferner zur Entwicklung von Chlor für den technischen Bedarf, besonders wenn dasselbe in alkalischer Lösung erfordert wird, z. B.

die Bildung von Chloroform, sowie auch zu Laboratoriumszwecken (aus Chlorkalk und Salzsäure).

Konstitution. Die Frage nach der Konstitution oder chemischen Formel des Chlorkalks ist eine der meist umstrittenen der ganzen anorganischen Chemie, die auch durch die neuesten Untersuchungen noch keine voll befriedigende Lösung gefunden hat. Die Ursache hiervon ist wohl der Umstand, daß Chlorkalk überhaupt kein einheitliches chemisches Individuum, sondern ein Gemenge von solchen ist, deren Existenzbedingungen und Stabilitätsgrenzen wohl nur durch Untersuchungen auf Grund der chemischen Gleichgewichtslehre, insbesondere der Phasenlehre, festgestellt werden können.

Die hauptsächlichsten Anforderungen, denen sämtliche Chlorkalkformeln gerecht werden müssen, sind die Erklärungen folgender Tatsachen:

1) Die Entwicklung des gesamten Chlors durch verdünnte Säuren und CO_2.
2) Das stete Vorhandensein von Wasser und die verschiedene Leichtigkeit, mit der die einzelnen Mengen desselben abgespalten werden.
3) Der wechselnde Gehalt an Calciumoxyd.

Zur Erklärung von 1) faßte Berzelius[315]) den Chlorkalk auf als das Calciumsalz der chlorigen Säure. Diese Anschauung modifizierte Balard[316]) und Gay-Lussac[317]) nach des ersteren Entdeckung der unterchlorigen Säure dementsprechend; da aber mit Salzsäure nur soviel Chlor entwickelt wurde, wie im Chlorkalk enthalten war, und nicht das Doppelte, konnte dieser nicht aus reinem unterchlorigsauren Calcium bestehen, denn

$$Ca(OCl)_2 + 4HCl = CaCl_2 + 2H_2O + 4Cl,$$

sondern aus einem äquimolekularen Gemisch von $Ca(OCl)_2$ und $CaCl_2$. Seine Bildung wurde also ausgedrückt durch die Gleichung

$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2H_2O.$$

Da es aber auf keine Weise gelingt, sämtlichen Kalk nach dieser Gleichung zu chlorieren, sondern das fertige Produkt immer bedeutende Mengen Calciumoxyd enthält, die nicht an bleichendes Chlor nach obiger Formel gebunden sind, hielt Fresenius[318]) den Chlorkalk für ein Gemenge von Calciumhypochlorit und basischem Calciumchlorid und formulierte seine Bildung demgemäß nach der Gleichung

$$4Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = Ca(OCl)_2 + CaCl_2 \cdot 2CaO + 4H_2O.$$

Ein Chlorkalk dieser Formel durfte nur 32 Proz. wirksames Chlor enthalten. Die Darstellung höherchlorierter Produkte widerlegte daher die Freseniussche Formel, besonders da Bolley[319]) nachwies, daß basisches Calciumchlorid, $CaCl_2 2CaO$, durch Chlor unter Bildung von Chlorkalk angegriffen wird.

Die alte Gay-Lussacsche Formel ist ferner nicht imstande, das Verhalten des Chlorkalks gegen Wasser zu erklären.

Einerseits verliert derselbe nämlich bei 100° ungefähr die Hälfte seines Wassergehalts, andererseits wird, wie neuerdings Ditz[320]) (l. c.) gezeigt hat, beim Chlorieren des Kalkes Wasser frei, das sich in Tröpfchen an den oberen Gefäßwänden absetzt. Beides ist mit der Annahme von reinem Chlorcalcium im Chlorkalk unvereinbar.

Daher hielt Odling[321]) ihn für ein gemischtes Kalksalz der unterchlorigen und der Chlorwasserstoffsäure und gab ihm die Konstitutionsformel $Ca\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup Cl}{\diagdown OCl}$, die später namentlich von Lunge[322]) und seinen Mitarbeitern ver-

teidigt wurde; 2 Mol. derselben enthalten 1 Mol. Kristallwasser. Die Schreibweise von Mijers[323]) $O = Ca = Cl_2$, mit vierwertigem Calcium, ist als unzweckmäßig zu bezeichnen und wohl von niemandem angenommen worden. Zur Erklärung des nicht chlorierten Kalkes nahm Kolb[324]) eine Molekularverbindung $2CaOCl_2 + Ca(OH)_2$, Lunge im Anschluß an Goepner[325]) eine mechanische Beimengung an. Nach ihrer sog. Umhüllungshypothese werden einzelne Teile Kalk von dem neugebildeten Chlorkalk $CaOCl_2$ umhüllt und so vor weiterer Chlorierung geschützt. Nach anderen Autoren dagegen entzieht der gebildete Chlorkalk dem Kalk so viel Wasser, daß derselbe nicht mehr der Chlorierung fähig wird. Diesem Umstande müßte sich jedoch durch allmähliches Hinzufügen von Wasser abhelfen und sich schließlich doch alter Kalk chlorieren lassen; tatsächlich hat Ditz auf diese Weise ein Maximum von wirksamem Chlor erhalten.

Stahlschmidt[326]) nahm eine chemische Bindung des nicht chlorierten Kalkes an und faßte den Chlorkalk als ein basisches unterchlorigsaures Calcium auf, $Ca{<}^{OH}_{OCl}$, entsprechend der Reaktionsgleichung

$$3Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = 2Ca{<}^{OH}_{OCl} + CaCl_2 + 2H_2O.$$

Abgesehen von den Gründen, die das Vorhandensein von freiem $CaCl_2$ unwahrscheinlich machen, wurde diese Auffassung hinfällig durch die Darstellung von Chlorkalk mit mehr als 39 Proz. bleichendem Chlor, wie ihn diese Formel als Maximum verlangt.

Die Beweise von Dreyfus[327]) für die Stahlschmidtsche Formel sind durch die Versuche von Lunge und Schoch als widerlegt zu bezeichnen. In neuerer Zeit wurde die alte Gay-Lussacsche Formel wieder aufgenommen von Kraut[328]) und v. Tiesenholt.[329]) Ersterer bewies, daß ein Gemenge von aus CaO und Cl_2O dargestelltem reinem Calciumhypochlorit und Chlorcalcium dieselben Eigenschaften habe wie Chlorkalk. Kohlendioxyd kann aus diesem Gemenge sämtliches Chlor frei machen, da die primär gebildete unterchlorige Säure das Chlorcalcium unter Cl-Entwicklung zersetzt. Ferner spricht das Vorhandensein einer bleichenden Lithiumverbindung $LiOCl \cdot LiCl$ gegen die Odlingsche Formel, die nur für 2 wertige Elemente anwendbar ist. v. Tiesenholt betonte hauptsächlich die Umkehrbarkeit der Reaktionsgleichung

$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 \rightleftarrows Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2H_2O.$$

Ditz (l. c.) schließlich sprach zuerst die Ansicht aus, daß der Chlorkalk des Handels nicht aus einer einzigen bleichenden Verbindung, sondern einem Gemenge von solchen besteht. Bei der Einwirkung von Chlor auf Kalk findet zunächst die Reaktion statt

$$2Ca(OH)_2 + Cl_2 = CaO \cdot Ca{<}^{Cl}_{OCl} (I) + 2H_2O.$$

Bei genügendem Überschuß von Wasser und nicht zu tiefer Temperatur findet eine Hydrolyse des Chlorkalkes (I) statt, gemäß

$$CaO \cdot Ca{<}^{Cl}_{OCl} + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + Ca{<}^{Cl}_{OCl} \cdot H_2O \ (II)$$

und das neugebildete $Ca(OH)_2$ ist wieder der Chlorierung fähig. Der wirkliche Chlorkalk ist ein Gemenge der Verbindungen (I u. II). Die Fälle, in denen dieselben in einem ganzzahligen Verhältnis stehen, haben entgegen

Ditz' Anschauung keine theoretische Bedeutung. Über 100° ist nur die Verbindung $CaO \cdot Ca{<}^{Cl}_{OCl}$ beständig.

Der erste Versuch, die Bildung des Chlorkalks vom Standpunkte des Massenwirkungsgesetzes aufzufassen, rührt von Winteler[330]) her. Dieselbe spielt sich in der durch die Anwesenheit von Wasser bedingten flüssigen Phase ab, in der sich das Chlor unter hydrolytischer Spaltung auflöst, gemäß

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HOCl.$$

Der Chlorkalk ist das Einwirkungsprodukt dieser beiden Säuren auf Calciumhydroxyd; ob er aus einem Gemenge oder einer Verbindung der betreffenden Salze besteht, bleibt unentschieden. Das Massenwirkungsgesetz gibt Auskunft über die günstigsten Bedingungen dieser Reaktion. So ergibt sich z. B., daß eine starke Alkalität (große Konzentration an OH') die Entwicklung von Sauerstoff aus Hypochlorit, also eine für die Technik schädliche Nebenreaktion, befördert. Daher ist von den alkalischen Erden nur das Calcium, dessen Hydroxyd das schwerlöslichste ist, zur Bildung von Bleichverbindungen geeignet.

Faßt man alle zur Bestimmung der Konstitution unternommenen Untersuchungen vom physikalisch-chemischen Standpunkt zusammen, so kann man es als sehr wahrscheinlich hinstellen, daß er kein einheitlicher Stoff ist, sondern aus einem Gemenge bleichender Verbindungen besteht, etwa nach der Auffassung von Ditz. Die Untersuchung und Isolierung der einzelnen Bestandteile, oder gar die Feststellung ihrer Umwandlungsprodukte, wird aber wohl auf große Schwierigkeiten stoßen, weil man es, wie Ostwald[331]) hervorgehoben hat, beim Chlorkalk überhaupt nicht mit stabilen Verbindungen und wirklichen Gleichgewichtszuständen zu tun hat. Jedenfalls ist es als ein Mangel aller bisherigen Untersuchungen zu betrachten, daß der Partialdruck des Chlors weder bei der Bildung noch der Zersetzung des Chlorkalks messend verfolgt wurde. Eines der wenigen sicheren Ergebnisse ist wohl dies, daß der Chlorkalk nicht aus einem physikalischen Gemenge von Calciumhypochlorit und -chlorid besteht, obwohl der gegenteilige Beweis, etwa durch Messung der Wärmetönung oder Volumenänderung beim Vermengen dieser beiden Salze, noch nicht erbracht ist. Ob aber der bleichenden Verbindung die Formel $Ca{<}^{Cl}_{OCl}$ (Odling), oder die doppelte $CaCl_2Ca(OCl)_2$ zukommt, ist, wie schon Lunge hervorgehoben hat, nicht zu entscheiden, da es uns an Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung fester Körper fehlt.

Die Lösungen des Chlorkalks. Chlorkalk ist in wenig Wasser nicht ohne einen Rückstand von Calciumhydroxyd löslich. Die Lösungen sind identisch mit solchen, die durch Auflösen von Hypochlorit, Hydroxyd und Chlorid hergestellt sind, und zeigen alle Reaktionen, die den betreffenden Ionen entsprechen.

Wie alle Lösungen, die das Ion ClO' enthalten, sind sie leicht zersetzlich unter Chloratbildung. Sie können auch durch Einleiten von Chlor in Kalkwasser dargestellt werden. Vor Licht und Luft geschützt, halten sie sich jedoch in der Kälte beliebig lange. Die Zersetzung ist auch nicht erheblich bei Erwärmen der reinen Lösung bis 60° (Lunge und Landolt[332])), bei höherer Temperatur bildet sich Chlorat und es entweicht Sauerstoff. Enthält die Lösung freies Chlor, so tritt die Chloratbildung schon bei Zimmertemperatur ein, jedoch ohne Sauerstoffentwicklung. Dasselbe ist nach Förster und

Jorre[333]) in schwachsauren Lösungen (Essigsäure) der Fall; Sauerstoffentwicklung tritt erst oberhalb 60° auf. Katalytische Sauerstoffüberträger, wie Metalloxyde, besonders Kobaltsuperoxyd, rufen eine so lebhafte Sauerstoffentwicklung hervor, daß diese Reaktion (bei 70—80°) zur einfachen Darstellung von Sauerstoff im Laboratorium empfohlen wird (Fleitmann[334])). Es entweicht quantitativ aller Hypochloritsauerstoff, Chloratbildung tritt nicht ein.

Mit alkoholischem Chloroform kann man der Chlorkalklösung einen Teil des bleichenden Chlors in Gestalt des Äthylesters der unterchlorigen Säure entziehen, jedoch natürlich nur bis zu einem bestimmten Verteilungsgleichgewicht.

Beim Kochen mit Ammoniak tritt quantitativ Zersetzung ein unter Entwicklung von Stickstoff, nach der Gleichung

$$2NH_3 + 3CaOCl_2 = 3 \cdot CaCl_2 + 3\,H_2O + N_2, \text{ resp.}$$
$$4NH_3 + 3Ca(OCl)_2 = 3CaCl_2 + 6H_2O + 2N_2$$

(Kolb, Lunge und Schoch, l. c., die Angaben von Dreyfus sind scheinbar nicht richtig).

Beim Zusatz von Alkohol treten Nebenreaktionen ein; es bildet sich Chloroform, Äthylchlorid etc.

Das spez. Gewicht von Chlorkalklösungen ist von Lunge und Bachofen[335]) bei 15° bestimmt worden.

g bleichendes Cl im Liter	s	g Cl im Liter	s
71,79	1,1155	35,81	1,0600
68,66	1,1105	29,41	1,0500
65,33	1,1060	23,75	1,0400
61,17	1,1000	17,36	1,0300
55,18	1,0900	11,41	1,0200
48,96	1,0800	5,58	1,0100
42,31	1,0700	1,40	1,0025

Beim Behandeln von Chlorkalk mit Alkohol löst sich in diesem nur Chlorcalcium, kein Hypochlorit.

Die Bestimmung des bleichenden Chlors im Chlorkalk führt den Namen Chlorimetrie. Die Ausrechnung erfolgt gewöhnlich in Prozenten, früher in Gay-Lussacschen Graden, welche die Liter Chlor angeben (0° u. 760 mm), die aus einem kg Chlorkalk erhalten werden; 1 Grad entspricht demnach 0,3165 Proz.

Alle chlorimetrischen Methoden bestehen in Titrationen; sie beruhen auf der oxydierenden Wirkung von Chlor oder unterchloriger Säure bei Gegenwart von Wasser. Als Reduktionsmittel dient arsenige Säure, nach Gay-Lussac in saurer, nach Penot in alkalischer Lösung, als Indikator Jodstärkepapier. Die Anwendung von Thiosulfat oder Ferrosalzlösungen ist in der Technik weniger gebräuchlich.

Technische Darstellung des Chlorkalks. Der Chlorkalk wurde als Bleichmittel von Tennant 1789 dargestellt, als Ersatz des von Berthollet durch Einleiten von Chlor in Natriumcarbonatlösung erhaltenen Eau de Javelle. Seitdem ist die Chlorkalkindustrie zu immer größerer Bedeutung gelangt, besonders in Großbritannien. Der zur Verwendung kommende Kalk muß möglichst rein und fein gesiebt sein. Die Kammern, in denen er der Chlorierung ausgesetzt wird, haben verschiedene Formen, je nach der Darstellungsmethode des benutzten Chlors. Wird dasselbe nach dem Deacon-Prozeß gewonnen, so ist es in viel verdünnterem Zustande

als das aus Braunstein hergestellte, und muß daher auf eine größere Kalkoberfläche einwirken. In den betreffenden Kammern darf daher der Kalk nur in ganz dünnen Schichten liegen. Elektrolytisch hergestelltes Chlor ist nicht ohne weiteres zur Chlorkalkdarstellung geeignet, da es infolge Angriffs der Kohlenanoden stets mit Kohlensäure verunreinigt ist. Diesem Ubelstand soll sich durch Anwendung hoher Kammern abhelfen lassen, in denen das leichtere Kohlendioxyd nach oben geht (doch ist es unmöglich, eine Entmischung von Gasgemengen anzunehmen!), ferner durch Innehaltung der günstigsten Bedingungen für Wärme und Feuchtigkeit. Winteler (l. c.) hat auf diese Weise einen 36prozentigen Chlorkalk erhalten.

Calciumchlorat, $Ca(ClO_3)_2$. M.-G. = 207,0.

Darstellung. Calciumchlorat entsteht beim Einleiten von Cl in Kalkmilch, besonders beim Erwärmen. Die Lösung enthält jedoch noch Calciumchlorid und die Kalksalze der niederen Halogensauerstoffsäuren (siehe Chlorkalk). Für diese sehr komplizierten Gleichgewichtsverhältnisse gelten dieselben Gesichtspunkte, die für das Gleichgewicht zwischen Chlor und Alkali von Förster und Müller[336]) angegeben sind. Eine systematische Untersuchung dieses Systems liegt nicht vor; aus den älteren Arbeiten geht hervor, daß die Ausbeute an Chlorat mit der Temperatur wächst (Calart[337]) und Lunge[338])). Infolge des geringen Unterschieds der Löslichkeit ist die Trennung des Chlorats von den anderen Salzen schwierig; diese Methode eignet sich daher nicht zur Reindarstellung des Salzes. Sie gelingt aber durch Neutralisation reiner Chlorsäure mit Calciumhydroxyd oder -carbonat (Wächter[339])). Aus dieser Lösung kristallisieren bei Zimmertemperatur schiefe rhombische Kristalle mit 2 Mol. Kristallwasser aus, die bei raschem Erhitzen oberhalb 100^0 in ihrem Kristallwasser schmelzen. Bei langsamem Erwärmen verdunstet das Kristallwasser. Der wasserfreie Rückstand zersetzt sich unter Schmelzen in Sauerstoff und Spuren von Chlor.

Calciumchlorat ist an der Luft zerfließlich, im Wasser und Alkohol leicht löslich. Letztere Lösung brennt mit schöner roter Ca-Flamme.

Calciumperchlorat, $Ca(ClO_4)_2$, M.-G. = 239,0, entsteht aus Überchlorsäure und Calciumcarbonat oder -hydroxyd. Die Kristalle (Prismen) sind sehr zerfließlich, lösen sich leicht in Wasser und Alkohol.

Calciumhypobromit, $Ca(BrO)_2$. Seine Lösung entsteht neben Jodid und Jodat aus Calciumhydroxyd, Jod und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Sie hat bleichende Eigenschaften, ist ziemlich beständig, zersetzt sich jedoch beim Erwärmen und im Sonnenlicht. Sie hat einen an Jodoform erinnernden Geruch (Lunge und Schoch[340])).

Calciumbromat, $Ca(BrO_3)_2$. M.-G. = 296,0. Es entsteht aus Bromsäure und Calciumhydroxyd oder -carbonat. Es kristallisiert mit 1 Mol. Kristallwasser in monoklinen Säulen (Rammelsberg[341])), die mit $Ba(BrO_3)_2$ und $Sr(BrO_3)_2$ isomorph sind (Marignac[342])) und ihr Kristallwasser nur schwierig abgeben (bei 180^0). Spez. Gew. 3,329. Bei höherer Temperatur entweicht Sauerstoff. In kaltem Wasser löst es sich zu ungefähr gleichen Teilen.

Calciumjodat, $Ca(JO_3)_2$. M.-G. = 398,8. Dasselbe entsteht wie Bromat und auch Chlorat aus Jodsäure und Calciumhydroxyd oder -carbonat, ferner infolge seiner geringen Löslichkeit in Wasser aus der Lösung irgendeines Ca-Salzes mit einem Alkalijodat.

Es scheidet sich je nach der Temperatur in Kristallen mit 6 oder 4 Mol.

Kristallwasser ab; die ersteren gehören dem rhombischen System an (Rammelsberg[343]), Ditte[344]), Millon[345])).

Bei höherer Temperatur existiert noch ein Monohydrat, dessen Dampfdruck gering ist und das daher nur schwer (bei 190°) entwässert werden kann.

In Wasser ist es nur wenig löslich; nach Rammelsberg löst sich ein Teil in 450 Teilen H_2O von 68 und 75 Teilen von 100°. Leichter löslich ist es in Salpetersäure, aus der es jedoch durch Ammoniak wieder ausgefällt wird. In Schwefelsäure ist es weniger löslich (Ditte).

Die Zersetzung durch die Hitze ist ähnlich der des entsprechenden Bariumsalzes (siehe dieses).

Calciumperjodat hat je nach seiner Darstellung verschiedene Zusammensetzung. Das normale Salz $(Ca(JO_4)_2$ entsteht nach Rammelsberg[346]) aus sehr stark sauren Lösungen von HJO_4 und $CaCO_3$. Aus schwachsauren oder neutralen Alkaliperjodatlösungen wird durch Ca-Carbonat oder -Nitrat ein basisches Salz $Ca(JO_4)_2 \cdot CaO + 9H_2O$, bezw. $7H_2O$ gefällt. Durch Glühen desselben soll ein Salz $Ca(JO_4)_2 4CaO$ entstehen (Benckiser[347]), Langlois[348])). Doch ist es wohl als ein Gemenge von Perjodat und Oxyd aufzufassen.

Calciumhydrosulfit oder richtiger **-hyposulfit**, $Ca(SO_2)_2$, das Calciumsalz der hydroschwefligen Säure wurde von Moissan[349]) durch gelindes Erwärmen von Calciumhydrid mit Schwefeldioxyd erhalten, nach der Gleichung

$$CaH_2 + 2SO_2 = CaS_2O_4 + H_2.$$

Das Salz ist in Wasser leicht löslich, die Lösung hat stark reduzierende Eigenschaften. Nach Frank[350]) soll $Ca(SO_2)_2$ bei der Elektrolyse von $Ca(HSO_3)_2$-Lösung kathodisch entstehen, doch wurden die Angaben der Patentschrift von Elbs und Becker[351]) nicht bestätigt.

Dieselbe Reaktion führt auch zur Bildung von Strontium- und Bariumhyposulfit.

Calciumsulfit, $CaSO_3$, entsteht durch Behandeln von Calciumhydroxyd- oder -carbonat mit schwefliger Säure, ferner seiner Schwerlöslichkeit wegen beim Vermischen der Lösungen von $CaCl_2$ und Na_2SO_3. Es kristallisiert nach Muspratt[352]) mit 2 Mol. H_2O, die nach Carius[353]) bei 150° entweichen. An der Luft oxydiert es sich leicht, beim Glühen unter Luftabschluß zersetzt es sich in Calciumsulfat und -sulfid. Seine Löslichkeit beträgt nach Weisberg[354]) 0,043 g im Liter bei 18°. In Zuckerlösung ist es leichter löslich und zwar bei 18° (Weisberg)

in 1 l 10proz. Zuckerlösung 0,0823 g
in 1 l 30proz. „ 0,080 „

Leichter löslich ist es in Lösungen von Schwefeldioxyd. Nach Gerland[355]) löst ein Liter 9proz. SO_2-Lösung 5,53 g $CaSO_3$, nach Elbs und Becker[351]) bei Gegenwart von überschüssigem Schwefeldioxyd 9,3 g $Ca(HSO_3)_2$; die Ursache ist vermutlich die analoge, wie bei der Löslichkeit des Calciumcarbonats in CO_2-Lösung, d. h. die Bildung eines sauren Salzes $Ca(HSO_3)_2$. Ein basisches Calciumsulfit $3CaO \cdot 5SO_2$ ist von Schott[356]) sowie Birnbaum u. Wittich[357]) durch Erhitzen von trockenem gebranntem Kalk mit Schwefeldioxyd oberhalb 400° erhalten worden.

Calciumthiosulfat, CaS_2O_3, entsteht beim Kochen von Kalkwasser mit Schwefel unter gleichzeitigem Einleiten von Schwefeldioxyd, ferner bei der Oxydation der Calciumsulfid enthaltenden Sodarückstände an der Luft (Her-

schell[358]), Laneau[359]), Graham[360]); ebenso beim Behandeln von Calciumsulfit, Schwefel und Wasser zwischen 30 und 40° und kristallisiert auch aus den gemischten Lösungen von $CaCl_2$ und $Na_2S_2O_3$ in sechsseitigen triklinen Prismen von der Formel $CaS_2O_3 \cdot 6H_2O$. Das Kristallwasser verliert es über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur, an der Luft erst über 40°. In Wasser ist es leicht löslich. Beim Aufbewahren zersetzt es sich selbst bei Luftabschluß entweder unter Bildung von S und $CaSO_3$ oder von CaS und $CaSO_4$. Seine Stabilitätsgrenzen sind noch nicht untersucht worden.

Calciumsulfat, $CaSO_4$. Mol.-Gew. 136,16.

Vorkommen und Darstellung. Das Calciumsulfat kommt in der Natur wasserfrei als Anhydrit und mit 2 Mol. Kristallwasser als Gips vor. Reiner weißer Gips ist Alabaster, gefärbter heißt Gipsstein. Ferner findet er sich in großen Kristallen als Marienglas, Gipsspat, Selenit, Fraueneis, Lapis specularis. In Peru soll ein Mineral $3CaSO_4 \cdot 5H_2O$ vorkommen.[361])

Gips entsteht aus Kalkmilch und verdünnter Schwefelsäure. Bei Anwendung konzentrierter Schwefelsäure ist die Reaktion wegen der großen Wärmeentwicklung, die außer der Neutralisationswärme noch die Präzipitationswärme enthält, sehr heftig. Völlig trockenes Calciumoxyd und Schwefelsäureanhydrid reagieren wahrscheinlich gar nicht miteinander. Ferner entsteht Gips infolge seiner Schwerlöslichkeit beim Zusammenbringen aller löslicheren Kalksalze mit Sulfaten. Technische Bedeutung hat diese Methode jedoch kaum, da man fast ausschließlich den natürlich vorkommenden Gips benutzt.

Außer den beiden in der Natur vorkommenden Formen sind noch ein Hemihydrat $2CaSO_4 \cdot H_2O$ und mehrere allotrope Modifikationen des Anhydrits bekannt; wieviele es von diesen gibt, läßt sich jedoch noch nicht mit Sicherheit aussagen, da die Identität oder Verschiedenheit der einzelnen von den verschiedenen Forschern erhaltenen Formen nicht nachgewiesen ist.

Die Existenz des Hemihydrats beweist, dass die Molekel des festen Stoffes in diesem mindestens $2CaSO_4$ enthält, und auch für die Lösung ist danach Komplexbildung anzunehmen.

Die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen den verschiedenen Modifikationen des wasserfreien $CaSO_4$ und seiner Hydrate sind von van't Hoff[362]) und seinen Mitarbeitern festgestellt worden, und zwar in dem Temperaturbereich von 0° bis 110°. In diesem Gebiete sind existenzfähig die beiden Hydrate $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (gewöhnlicher Gips), $2CaSO_4 \cdot H_2O$ (Stuckgips), und zwei Modifikationen des wasserfreien Salzes, und zwar der natürliche Anhydrit und ein lösliches Anhydrid. Einen Überblick über die hier obwaltenden Gleichgewichtsverhältnisse gewinnt man am leichtesten an der Hand der Phasenregel, deren Wert ja nach van't Hoff[363]) gerade auf ihrer didaktischen Bedeutung beruht.

Die einfachste Methode zur Untersuchung der Gleichgewichtszustände wäre die Bestimmung der Löslichkeit, wie sie Roozeboom bei der Untersuchung des Calciumchlorids und seiner Hydrate angewendet hat (vgl. S. 7); dem Schnittpunkte zweier Löslichkeitskurven entspricht ein Umwandlungspunkt zweier fester Modifikationen.

Wegen der Schwerlöslichkeit des Gipses mußte van't Hoff jedoch von einer Messung der Löslichkeiten Abstand nehmen und die Bestimmung der Dampfdruckkurven in Angriff nehmen.

Da das System aus zwei unabhängigen Bestandteilen besteht, $CaSO_4$ und H_2O, so sind im Gleichgewicht höchstens 4 Phasen, d. h. bei Anwesenheit von Lösung und Dampf, zwei Modifikationen des $CaSO_4$ möglich. Ist eine derselben das Dihydrat, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, so müssen drei vierfache Punkte bestehen, an denen dasselbe sich in je eine der anderen drei Modifikationen umwandelt.

Dieselben liegen nach van't Hoff:

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $CaSO_4$ (natürl. Anhydrit), Lösung, Dampf bei 66°
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $CaSO_4$ (lösl. Anhydrit), „ „ „ 89°
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $2CaSO_4 \cdot H_2O$ (Stuckgips), „ „ „ 107°.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von nur drei Phasen ist eine Freiheit vorhanden, d. h. bei willkürlicher Wahl der Temperatur ist der Dampfdruck des Systems eindeutig bestimmt. Diese Gleichgewichtszustände werden daher nicht durch Punkte, sondern kontinuierliche Kurven dargestellt werden (t Abszisse, p Ordinate). In dem System Gips (Dihydrat), Wasser, Dampf ist der Dampfdruck wegen der Schwerlöslichkeit des Gipses annähernd gleich der Maximaltension des reinen Wassers; für die Systeme

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $CaSO_4$ (natürl. Anhydrit), Dampf, (I)
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $CaSO_4$ (lösl. Anhydrit), „ (II)
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $2CaSO_4 \cdot H_2O$ „ (III)

ist die Maximaltension p in mm Hg[364]), vgl. die Kurven in Fig. 5 und 6 (in verkleinertem Maßstabe).

t°	H_2O	I	II	III
15°	12,7	8,43	7	4,21
20°	17,4	12,2	10,7	6,24
30°	31,5	24	19,4	12,7
40°	54,9	45,4	34	26,3
50°	149	143	108	91,4
65°	187		140	122
70°	233		185	161
80°	355		314	272
90°	526			446
100°	760			711
105°	906			888
110°	1075			

Die Kurven I, II und III schneiden die Wasserdampfdruckkurve bei den Temperaturen 66°, 89° und 107°; die Werte stimmen mit den direkt bestimmten vierfachen Umwandlungspunkten völlig überein.

Die direkte Bestimmung des Dampfdruckes im Tensimeter war nicht immer möglich, da die Einstellung des Gleichgewichts zu langsam erfolgt. Van't Hoff benutzte daher den Kunstgriff, die Umwandlung des Dihydrats in eine der anderen Modifikationen im Dilatometer bei Gegenwart einer konzentrierten Salzlösung zu verfolgen (NaCl, $MgCl_2$, $NaBrO_3$). Bei der Temperatur, bei der weder Ausdehnung noch Kontraktion eintrat, war die Maximaltension des Gipsanhydritgemisches gleich der der Lösung (da sowohl die Anzahl der Phasen, wie die der unabhängigen Bestandteile um 1 vermehrt wurde, war die Anzahl der Freiheiten unverändert gleich 1). Zur Bestimmung des Gleichgewichtsdrucks zwischen Gips und Halbhydrat wurde folgendermaßen ver-

fahren[365]): Eine verdünnte NaCl-Lösung wurde in Gegenwart von Dihydrat im Beckmannschen Apparat zum Sieden erhitzt und nach und nach NaCl hinzugesetzt. Hierbei stieg die Temperatur, bis die Tension der Lösung gleich der des Gleichgewichtssystems Dihydrat-Hemihydrat wurde. Dann trat Konstanz der Temperatur ein, da die hinzugefügte NaCl-Menge dem Dihydrat unter Hemihydratbildung so viel Wasser entzieht, daß die Konzentration der Lösung unverändert bleibt.

Wie die Betrachtung beistehender Kurven zeigt, liegt die Umwandlungstemperatur von Gips in natürlichen Anhydrit tiefer als die in den löslichen, diese tiefer als die in das Halbhydrat; dementsprechend ist die Maximaltension bei der Umwandlung in den natürlichen Anhydrit am größten, bei der Umwandlung in Halbhydrat am kleinsten. Es ist daher unter allen Umständen der natürliche Anhydrit stabiler als der lösliche, dieser wiederum als das Halbhydrat. Die beiden letzteren Modifikationen können daher nicht bei Anwesenheit von Anhydrit bestehen; sie sind im Ostwaldschen Sinne als metastabil zu bezeichnen; in der Natur kommen sie überhaupt nicht vor. Diese Erscheinung ist sehr auffällig, da bei den meisten anderen kristallwasserhaltigen Salzen die Umwandlungstemperatur in ein niederes Hydrat tiefer liegt, als die in das Anhydrid.

Die freie Energie, die bei der Bildung von Gips aus den anderen Modifikationen gewonnen wird, berechnet van't Hoff in cal:

1. aus Halbhydrat $E_1 = 737-6{,}88\ t.$
2. aus löslichem Anhydrit $E_2 = 602-6{,}48\ t.$
3. aus natürlichem Anhydrit $E_3 = 435-6{,}84\ t.$

Die obige Tensionskurve I des Gleichgewichtes Gips = Anhydrit gibt einen vollständigen Aufschluß darüber, wann aus Lösungen, z. B. aus den Mutterlaugen der Staßfurter Salzlager, Dihydrat (Gips), und wann Anhydrit auskristallisiert. Letzteres ist der Fall, wenn der Dampfdruck der Lösung bei der Kristallisationstemperatur kleiner ist als die der Kurve I entsprechende Gleichgewichtstension, z. B. in gesättigter $NaBrO_3$-Lösung oberhalb 50^0, in gesättigter NaCl-Lösung oberhalb 30^0 (van't Hoff u. Weigert [l. c.], Hoppe-Seyler[366]), Rose[367])).

Bei Zimmertemperatur kristallisiert aus NaCl-Lösung Gips aus (Vater[368])). Lösungen, die an NaCl und einem anderen Salze gesättigt sind, haben jedoch durchweg schon bei 25^0 eine so niedrige Maximaltension ($<$ 17,2 mm), daß in ihnen eine Gipsbildung ausgeschlossen ist. Daher findet sich das Calciumsulfat in den ozeanischen Salzlagern ausschließlich als Anhydrit oder als Doppelsalz.

Eigenschaften der einzelnen Modifikationen.

Das Dihydrat, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, der gewöhnliche Gips, kristallisiert in sechsseitigen Prismen des monoklinen Systems vom spez. Gew. 2,32, das Halbhydrat, $2CaSO_4 \cdot H_2O$, ebenfalls in prismatischen Kristallen vom spez. Gew. 2,75. Dieses bildet den Hauptbestandteil des sogenannten Handels- oder Stuckgipses. Es hat die Fähigkeit, beim Vermischen mit Wasser unter Wärmeentwicklung und Kontraktion zu erhärten; hierbei wird mehr Wasser gebunden, als der Formel entspricht, d. h. mehr als $1\,^1/_2$ Molekeln auf eine Molekel $CaSO_4$. Das überschüssige Wasser wird mechanisch zwischen den kleinen Kriställchen festgehalten oder bildet mit ihnen feste Lösungen. Die Erhärtung dauert im höchsten Falle $^1/_2$ Stunde. Bei der dilatometrischen Verfolgung des

Vorgangs zeigt sich nach van't Hoff und Just[369]) zunächst eine zu große Kontraktion und dann eine geringe Ausdehnung. Es bildet sich zunächst eine gesättigte Lösung von Halbhydrat — dasselbe ist bei 25⁰ löslicher als Gips, da es unbeständiger ist, — aus der sich der Gips unter Volumenvermehrung ausscheidet.

Das Halbhydrat müßte beim Erhitzen von Gips über seinen Umwandlungspunkt 107⁰ entstehen. Infolge der bei allen Umsetzungen des $CaSO_4$ beobachteten Verzögerungen, entsteht es jedoch erst bei ungefähr 130⁰ (Le Chatelier[370])). In der Technik findet daher das Brennen des Gipses etwas

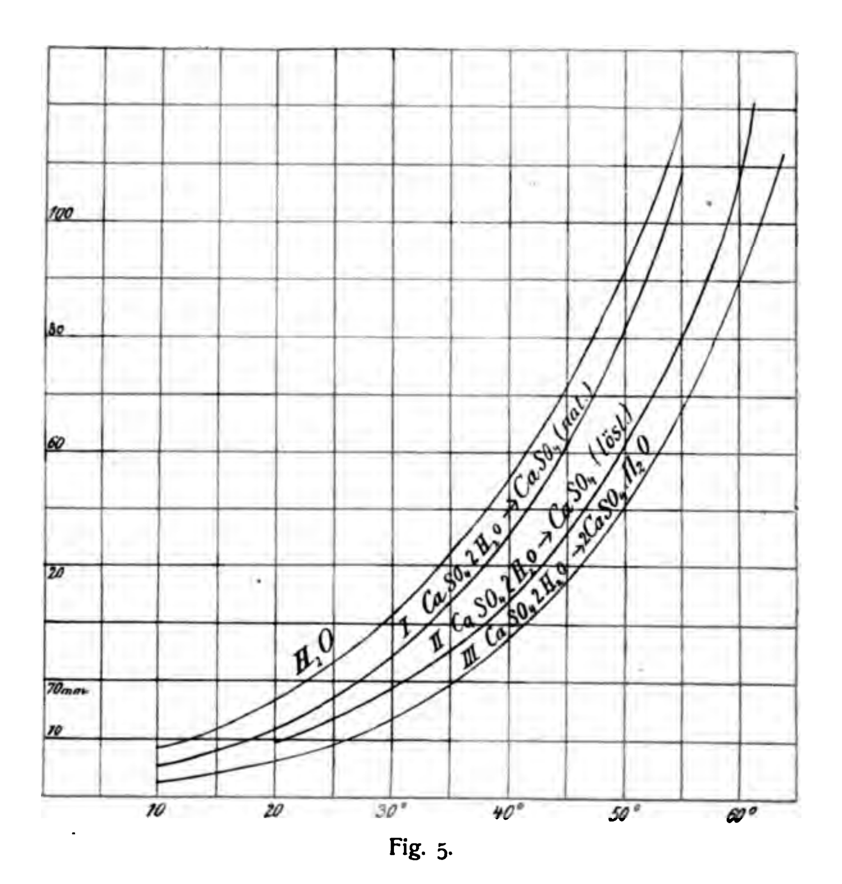


Fig. 5.

oberhalb dieser Temperatur statt. Zur Reindarstellung wohlausgebildeter Kristalle empfehlen van't Hoff und Armstrong das Erwärmen von Gips mit konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) bei 40⁰. Bei dieser Temperatur ist die H_2O-Maximaltension der Säure kleiner als der H_2O-Gleichgewichtsdruck Gips-Halbhydrat (Kurve II). Der von Rohland[371]) angegebene Umwandlungspunkt 130⁰ ist kein Gleichgewichtspunkt, sondern bezeichnet nur die Temperatur, bei der technisch die Umwandlung vollzogen wird.

Die Hydratationsgeschwindigkeit des Halbhydrats wird durch die Anwesenheit verschiedener Salze beschleunigt oder verzögert. Nach Rohland[372]) wirken diejenigen als positive Katalysatoren, in deren Lösungen der Gips lös-

licher ist als in reinem Wasser; Verminderung der Löslichkeit verursacht auch eine Herabsetzung der Hydratationsgeschwindigkeit. Im Gegensatz hierzu behauptet das D.R.P. 74868 (1895), daß die Bindungsgeschwindigkeit von Anhydrit durch die Gegenwart von Sulfaten beschleunigt wird.

In Gelatinelösung verläuft nach Rohland[373]) die Hydratation beträchtlich langsamer als in Wasser: der Erhärtungsvorgang bleibt in diesem Medium aus.

Der natürliche Anhydrit, $CaSO_4$, kristallisiert im rhombischen System; seine Dichte beträgt 2,96. Er hat nicht die Fähigkeit zu erhärten, d. h. rasch Kristallwasser aufzunehmen, sondern tut dies nur äußerst langsam.

Der künstlich von Hoppe-Seyler und Rose (l. c.) aus konzentrierten

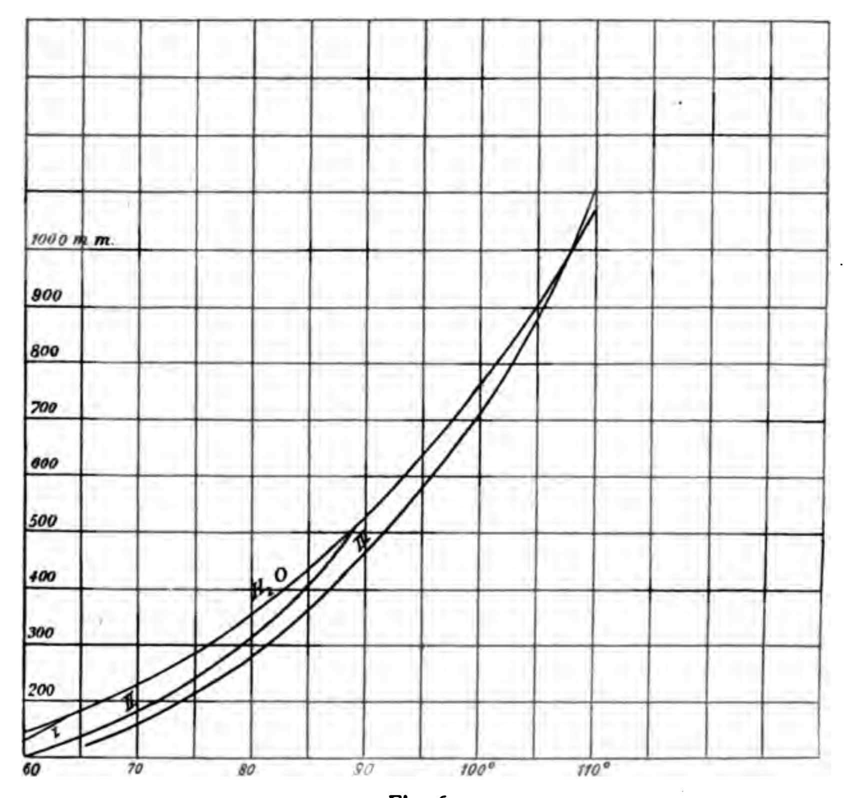


Fig. 6.

Lösungen erhaltene Anhydrit ist wahrscheinlich mit dem natürlichen identisch, wenigstens erhärtet er ebenfalls nicht.

Der lösliche Anhydrit entsteht beim Erwärmen von gefälltem Gips im Vakuum auf 60—90⁰ bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd, ferner beim Erwärmen von Gips, der durch Mischen von Halbhydrat mit viel Wasser entstanden ist, auf 100⁰ an der Luft (van't Hoff, Hinrichsen und Weigert, l. c.). Er ist, wie das Kurvenbild zeigt (Kurve II), in dem ganzen untersuchten Temperaturintervall instabil gegenüber dem natürlichen Anhydrit; er geht daher bei längerer Behandlung mit heißem Wasser in diesen über. Im Gegensatz zum natürlichen besitzt er die Fähigkeit, sehr

rasch Wasser zu binden und zu erhärten. Als instabile Modifikation ist er löslicher als der natürliche Anhydrit.

Verhalten des Gipses beim Erhitzen.

Beim Erhitzen von Gips über die zur Halbhydratbildung günstige Temperatur von 130—160° verliert er nach den übereinstimmenden Angaben von Potilitzin[374]), van't Hoff und Just[375]) und Rohland (l. c.) allmählich die Fähigkeit zu erhärten. Bei Rotglut geht er in den sogenannten totgebrannten Gips über, der nicht mehr erhärtet und wahrscheinlich mit dem natürlichen Anhydrit identisch ist. Der nur langsam erhärtende Gips führt den Namen Estrichgips. Bis zu seiner vollständigen Hydratation vergehen mehrere Tage, das entstehende Produkt ist viel härter als der durch Erhärtung von Stuckgips entstandene und hat hydraulische Eigenschaften, d. h. ist gegen Wettereinflüsse beständig, vielleicht infolge des Fehlens des mechanisch eingeschlossenen Wassers. Infolge der Langsamkeit der Hydratation erzeugt die Wärmeentwicklung keine merkliche Temperaturerhöhung. Nach älteren, aber wohl unrichtigen Angaben[376]) findet die Bildung des Estrichgipses bei höherer Temperatur statt als die des totgebrannten.

Nach den Untersuchungen von Potilitzin (l. c.), Lacroix[377]), Cloëz[378]) besteht der auf 200—400° erhitzte Gips (Estrichgips) aus zwei verschiedenen wasserfreien Modifikationen, die nach Lacroix triklin und hexagonal sind und bei Rotglut in den rhombischen Anhydrit übergehen. Möglicherweise ist eine von ihnen mit van't Hoffs löslichem Anhydrit identisch, da nach Potilitzin eine derselben erhärtungsfähig ist. Die Erhärtung besteht nämlich nach diesem in der Hydratation dieser Modifikation und der allmählichen Umwandlung der anderen in die erhärtungsfähige. Je höher die Temperatur des Brennens ist, um so geringer ist der Prozentgehalt an erhärtungsfähigem Salz. Die nicht erhärtungsfähige Modifikation könnte aber dann nicht mit dem natürlichen Anhydrit identisch sein, da dieser sich nicht von selbst bei gewöhnlicher Temperatur in den löslichen verwandeln kann.

Es müßten also mindestens 3 Modifikationen des wasserfreien Calciumsulfats möglich sein (vgl. auch Rohland, l. c.). Von Zulkowski[379]) und Potilitzin[380]) sind zur Erklärung dieser einzelnen Modifikationen und der Hydrate Konstitutionsformeln vorgeschlagen worden. Da es aber an Methoden sowohl zur Molekulargewichts- wie Konstitutionsbestimmung für feste anorganische Verbindungen fehlt, kommt diesen ziemlich verwickelten Formelbildern nur ein sehr hypothetischer Wert zu.

Nach einer Analyse von van't Hoff und Just enthält der käufliche Estrichgips nur Spuren von freiem CaO, während er nach Zulkowski aus basischem Salz, $CaSO_4 \cdot CaO$, besteht. Bei starkem Erhitzen (Weißglut) zersetzt sich Gips vollständig in Calciumoxyd und Schwefelsäureanhydrid (Mitscherlich[381]), Zulkowski).

Der Dissoziationsdruck des freien Schwefelsäureanhydrids ist also bei höheren Temperaturen beträchtlich; demzufolge wird $CaSO_4$ bei Rotglut durch Chlorwasserstoff in $CaCl_2$ verwandelt. Das entweichende SO_3 zerfällt hierbei wie bekannt zum Teil in Schwefeldioxyd und Sauerstoff. Ähnlich wie HCl wirkt trockenes Chlor. Hierbei ist die Dissoziation des Schwefelsäureanhydrids fast vollständig; die Umsetzung scheint daher erst bei einer höheren Temperatur vor sich zu gehen (oder es entsteht ein SO_3-Katalysator (Cari-Mantrand[382])). Durch feuchten Wasserstoff wird

$CaSO_4$ bei Rotglut fast vollständig zu CaS reduziert; es verliert hierbei konstant 47,4 Proz. seines Gewichts. (Ber. O = 47,0 Proz.) Es haben sich daher nur Spuren von H_2S gebildet (Unger[383]). Auch durch Kohle wird es leicht reduziert, ferner durch organische Substanzen schon in wässriger Lösung. Das entektische Gemisch von $CaSO_4$ und $NaNO_3$ enthält nach Guthrie[384]) 1,48 Proz. $CaSO_4$.

Die Bildungswärme des wasserfreien Salzes aus den Elementen beträgt nach J. Thomsen 318370 cal, seine Hydratationswärme (für 2 Mol H_2O) 4740 cal. Die bei der Erhärtung freiwerdende Wärme ist nach Potilitzin[385]) und Kistiakowsky[385]) von den dazu angewendeten Wassermengen abhängig. Die Lösungswärme des Dihydrats beträgt nach Thomsen ungefähr —300 cal, offenbar bei Zimmertemperatur; bei ca. 35° muß sie, wie das Maximum der Löslichkeit zeigt, Null sein, und bei höherer Temperatur einen positiven Wert annehmen.

Die Löslichkeit des Gipses im Wasser ist von sehr vielen Forschern bestimmt worden; sie finden übereinstimmend ein Maximum zwischen 30 und 40°, während die Angaben der absoluten Werte sehr beträchtlich voneinander abweichen. So fand z. B. (zum besseren Vergleich sind im folgenden die Löslichkeiten immer in Mol in 1000 g H_2O angegeben)

Marignac[386])		Raupenstrauch[387])	
t°	Mol $CaSO_4$	t°	Mol $CaSO_4$
0	0,01434	0,8°	0,01325
18	0,0155	14°	0,0145
24	0,0159	32,5—38,8°	0,01553
38	0,0163	64°	0,01483
53	0,01595	70,6	0,01376
72	0,0153		
99	0,0133		

Die Ursache dieser Abweichungen beruht nach Hulett[388]) jedenfalls darauf, daß die Löslichkeit von der Korngröße des Bodenkörpers abhängig ist. Da alle zweiphasigen Gebilde das Bestreben haben, ihre Oberflächen zu verringern, so müssen bei gleichzeitiger Anwesenheit von kleineren und größeren Körnern infolge der Oberflächenspannung die kleineren verschwinden und die größeren wachsen, d. h. die kleineren haben eine größere Löslichkeit als die größeren. Ist der Gips daher sehr fein zermahlen, so löst er sich reichlicher auf als grobkörniger. Hulett fand, daß dieser Einfluß der Korngröße auf die Löslichkeit nicht bemerkbar ist, wenn die Teilchen im Durchmesser $> 1{,}9\,\mu$ ($1\,\mu = 0{,}001$ mm) sind. Dann beträgt die Löslichkeit bei 25° 0,01533 Mol im Liter, bei 18° fand Kohlrausch[53]) 0,01495. Sind die Teilchen kleiner, was durch einfaches Zerreiben des Gipses leicht zu erreichen ist, so wird die Löslichkeit größer. Auf diese Weise wurde als Maximum eine Löslichkeit von 0,01869 Mol bei 25° erhalten. Der Durchmesser der kleinsten beobachteten Teile betrug hierbei 0,2 μ. Natürlich nimmt der Gehalt dieser Lösungen allmählich ab, doch wird das Gleichgewicht (das Minimum der Löslichkeit) erst nach Tagen erreicht. Nach Böttger[389]) beträgt die Löslichkeit 0,015 Mol bei 19,99°; der Dissoziationsgrad 52,4 Proz.

Die Löslichkeit des Gipses wird verringert durch die Gegenwart von gleichionigen Salzen, also von allen Ca-Salzen und den Sulfaten, wenigstens wenn die-

selben nicht zu konzentriert sind. Dagegen wird sie durch fast alle anderen Salze erheblich vergrößert, indem sich durch doppelten Austausch undissoziierte Mengen anderer Ca-Salze bilden. Nach Droeze[390]) steigt die Löslichkeit in den Lösungen von NaCl, KCl, NH_4Cl kontinuierlich mit der Konzentration dieser Salze, in NH_4NO_3 erreicht sie dagegen in ziemlich verdünnten Lösungen ein Maximum.

Dies wird von Cohn[391]) bestätigt, der den Einfluß verschiedener NH_4-Salze untersucht. Am größten ist die Löslichkeit in $NH_4CH_3CO_2$ (da Calciumacetat wenig dissoziiert, sogar selbstkomplex ist), am geringsten natürlich in $(NH_4)_2SO_4$.

Tilden und Shenstone[392]) untersuchten den Einfluß der Temperatur in Salzlösungen; es zeigte sich z. B. in $CaCl_2$ und NH_4Cl, wie in H_2O ein Maximum; mit steigender Temperatur nahm die Löslichkeit immer stark ab; die Löslichkeit betrug in

t^0	20 proz. NaCl-Lösung Mol $CaSO_4$ in 1000 H_2O	t^0	25 proz. NH_4Cl Mol $CaSO_4$ in 1000 H_2O
20	0,06045	8	0,0756
67	0,06105	25	0,0805
101	0,0500	61	0,0832
165	0,04838	80	0,0753
179	0,0468	120	0,0734
215	0,0431		

	15 proz. $CaCl_2$
15^0	0,00462
39	0,00667
72	0,00734
94	0,00806
138	0,0052
170	0,0023
195	0,0016

In konzentrierter $CaCl_2$-Lösung ist die Löslichkeit verschwindend klein. Die Löslichkeit in NaCl, $CaCl_2$, HCl ist ferner von Lunge[393]), in Alkalihaloiden von Ditte[394]), in NaCl bei verschiedenen Temperaturen von Cloëz[395]), d'Anselme[396]), Cameron[397]), in $MgCl_2$, $CaCl_2$, Na_2SO_4 von Cameron und Seidell[398]) bestimmt worden. In der Lösung der letzteren Salze erreicht sie bei einem gewissen Prozentgehalt ein Minimum, in NaCl und $MgCl_2$ ein Maximum. Die gipsgesättigten Lösungen enthalten im Liter

23^0		26^0	
Mol NaCl	Mol $CaSO_4$	Mol $MgCl_2$	Mol $CaSO_4$
0,017	0,01738	0,09	0,0315
0,178	0,02598	1,203	0,0421
0,841	0,0435	0,494	0,0561
2,22	0,0550	1,285	0,0638
3,93	0,0515	2,191	0,0486
5,40	0,0394	3,567	0,0205
		4,67	0,0102

25⁰		22⁰	
$CaCl_2$	$CaSO_4$	Na_2SO_4	$CaSO_4$
0,0680	0,00921	0,0196	0,0117
0,1086	0,00874	0,0979	0,0106
0,234	0,00811	0,116	0,0104
0,291	0,00799	0,279	0,0116
0,468	0,00752	0,548	0,0136
0,881	0,00622	0,342	0,0162
1,750	0,00344	1,373	0,0178
2,545	0,00150		
3,340	0,00024		

Alle diese Zahlen beziehen sich auf gefällten Gips als Bodenkörper.

In den Lösungen der entsprechenden Nitrate ist die Löslichkeit nach Seidell und Smith[399]) größer als in denen der Chloride. Während sie in $Mg(NO_3)_2$ ständig mit dem Gehalt der Lösung an diesem ansteigt, erreicht sie in $NaNO_3$ bei einem Gehalt von 30 Proz. $NaNO_3$ ein Maximum (bei 25⁰). In $Ca(NO_3)_2$ ist die Löslichkeit der Theorie entsprechend durchweg geringer. In konzentriertem KNO_3 ist Gips als Bodenkörper nicht beständig, sondern es scheiden sich Syngenitkristalle aus. Die Lösung enthält daher auch $Ca(NO_3)_2$.

Die Löslichkeit des Gipses in Lösungen, die gleichzeitig an Silbersulfat gesättigt sind, ist von Euler[400]) bestimmt worden. Die gesättigten Lösungen enthalten im Liter

bei 17⁰	2,31 g	$CaSO_4$	= 0,0340	g-Äquiv.
	7,23 „	Ag_2SO_4	= 0,0464	„ „
„ 25⁰	2,61 „	$CaSO_4$	= 0,0383	„ „
	8,11 „	Ag_2SO_4	= 0,0520	„ „

Auch in Säuren ist Gips löslicher als in Wasser. In Salzsäure und Salpetersäure beträgt nach Messungen von Ostwald und Banthisch[401]) die Löslichkeitszunahme bei 20⁰ in mg pro Liter:

n	HCl	HNO_3
0,5	7,61	9,27
1	11,51	13,1
2	15,75	20,4
10	23,0	23,4

Auch in konzentrierter Schwefelsäure ist die Löslichkeit beträchtlich (Liès-Bodart und Jaquemin[402]), Struwe[403]), nämlich 0,0147 Mol in 100 g H_2SO_4 (d = 1,82) und 0,0744 Mol in 100 g rauchender Schwefelsäure. Nach Cameron und Breazeale[404]) erreicht sie ein Maximum mit der Temperatur

bei 25⁰	in	75 g	H_2SO_4/Liter	mit	2,84 g $CaSO_4$
„ 35⁰	„	85 „	„	„	3,70 „ „
„ 43⁰	„	105 „	„	„	4,26 „ „

Nach Beyer[405]) wird die Löslichkeit durch Einleiten von CO_2 vermehrt. An CO_2 gesättigtes Wasser löst 0,0337 Mol/l. In Alkohol ist Gips fast unlöslich, dagegen löslich in Glyzerin, nämlich 0,00702 Mol in 1000 g Glyzerin.

Das spez. Gew. einer gesättigten Gipslösung beträgt nach Cameron (l. c.)

bei 26⁰ s = 1,0026
„ 31⁰ s = 1,0031.

Die elektrische Leitfähigkeit einer gesättigten Gipslösung ist von Kohlrausch zur Eichung der Kapazität von Leitfähigkeitsgefäßen vorgeschlagen worden. Die spezifische Leitfähigkeit beträgt nach Kohlrausch und Rose[406]) in reziproken Ohm

t^0	$\varkappa \cdot 10_4$
— 1,00	10,55
+ 0,52	11,01
9,98	14,89
18,16	18,89
25,18	22,23
31,67	25,22

Nach Hulett (l. c.) ist die Leitfähigkeit einer gesättigten Lösung je nach der Korngröße bei 25^0

$$\varkappa_{max} = 25{,}30 \cdot 10^{-4} \qquad \varkappa_{min} = 22{,}06 \cdot 10^{-4}.$$

Der letztere Wert (bei grobem Korn) stimmt mit dem Kohlrauschschen gut überein. Dasselbe gilt von dem von Böttger[407]) erhaltenen Werte $19{,}68 \cdot 10^{-4}$ bei 20^0.

Derselbe Forscher bestimmt die spez. Leitfähigkeit der gesättigten Lösung zwischen 10 und 30^0 und empfahl dieselbe ebenfalls zur Eichung der Kapazität von Widerstandsgefäßen.[408])

Das Äquivalentleitvermögen Λ ist nach Hulett bei 25^0

$^1/_2 CaSO_4$/l	Λ	$^1/_2 CaSO_4$/l	Λ
0,00005	125	0,01	89,7
0,0005	126	0,02	79
0,001	121,5	0,03	72,5
0,002	114,4	(0,04)	(67,5)
0,003	108	(0,05)	(63,25)
0,005	99,8		

Die eingeklammerten Werte sind durch Extrapolation erhalten.

Die Überführungszahl des Kations beträgt nach Steele u. Denison[409]) $n = 0{,}441$ in 0,005-Lösung.

Der Gips findet hauptsächlich Anwendung im Baugewerbe als Stuck- und Estrichgips und zur Abbildung von Bildwerken; ferner wurde er als weiße Farbe und als Zusatz zur Papierfabrikation benutzt. Seine Verwendung als Düngemittel beruht auf dem Umsatz mit Ammoniumcarbonat zu $(NH_4)_2SO_4$ und $CaCO_3$, das ja ein geringeres Löslichkeitsprodukt besitzt als $CaSO_4$. Da das entstehende Ammoniumsulfat viel weniger flüchtig ist als das Carbonat, so verhindert der Gips die Verflüchtigung des nützlichen Ammoniaks.

Saure Salze des Calciumsulfats sind von Berzelius[410]) u. Schultz[411]) durch Kristallisation aus konzentrierter Schwefelsäure erhalten worden, und zwar von der Formel $CaSO_4 \cdot H_2SO_4$ und $CaSO_4 \cdot 3H_2SO_4$. Sie zersetzen sich schon in feuchter Luft.

Doppelsalze des $CaSO_4$.

$CaSO_4 \cdot Na_2SO_4$, Glauberit, findet sich in der Natur, z. B. in den Staßfurter Salzlagern, in monoklinen Kristallen. Künstlich wurde es zuerst von Fritzsche[412]) erhalten, seine Existenzbedingungen sind von van't Hoff und Chiaraviglio[413]) festgestellt worden. Mit einer an NaCl und $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ gesättigten Lösung befindet es sich bei 25^0 im Gleichgewicht, wenn

der Gehalt der Lösung auf 1000 g H_2O 54,18 g NaCl, 2,68 g Na_2SO_4, 0,36 g $CaSO_4$ beträgt. Das spez. Gew. dieser Lösung ist 1,209.

$CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$, Syngenit (Kaluscit), kristallisiert ebenfalls monoklin. Es wurde künstlich von Struve[414]), Rose[415]), Schott[416]) Faßbender[417]) und Ditte[418]) erhalten. van't Hoff und Wilson[419]) stellten seinen Existenzbereich auch in Gegenwart von NaCl und Mg-Salzen fest. Die Gleichgewichtskonzentration der Lösung bei gleichzeitiger Sättigung an Gips betrug bei 25°: 3,28 g K_2SO_4, 0,25 g $CaSO_4$ auf 1000 g H_2O, ihr spez. Gew. 1,0264. Nach Seidell u. Smith[420]) entsteht Syngenit als Bodenkörper stets beim Auflösen von Gips in konzentrierten K-Salzlösungen bei 25°.

$CaSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot H_2O$, Calciumammoniumsulfat, ist in der Natur noch nicht beobachtet worden. Faßbender[421]) erhielt es beim Eindampfen einer von Gips gesättigten konzentrierten Ammoniumsulfatlösung, und auf ähnliche Weise ein Salz $CaSO_4 \cdot (NH_4) . KSO_4 \cdot H_2O$, das aber vielleicht auch ein isomorphes Gemisch darstellt.

Polyhalit, $Ca_2MgK_2(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$, ist von Basch[422]) aus einer Lösung, die in 500 ccm Wasser 48 g K_2SO_4, 8 g $CaSO_4 2H_2O$, 60 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, und 333 g $MgCl_2 6H_2O$ enthielt, oberhalb 50° dargestellt worden.

Calciumdithionat, CaS_2O_6, wurde durch Fällen des entsprechenden Mangansalzes mit Calciumhydroxyd erhalten. Es bildet luftbeständige, mit Strontiumdithionat isomorphe Tafeln des rhomboedrischen Systems, welche die Polarisationsebene des Lichtes drehen und eine Dichte von 2,18 besitzen (Pape[423]), Béchat[424]), Topsoë[425])). Es löst sich in 2,46 Teilen Wasser von 19° und 0,8 Teilen von 100°; in Alkohol ist es unlöslich.

Calciumhyponitrit, $Ca(NO)_2$, wurde von Maquenne[426]) und Kirchner[427]) aus dem Silberhyponitrit dargestellt. Es kristallisiert nach letzterem mit 4 Mol. H_2O und ist beständiger als die entsprechenden Salze des Sr und Ba.

Hydroxylaminsaures Calcium, $CaOH \cdot ONH_2$, wurde von Küspert und Hofmann und Kohlschütter[428]) durch Digerieren von Calciumhydroxyd oder -carbid mit methylalkoholischer Lösung von Hydroxylamin dargestellt. Es ist rein weiß und wird durch Wasser und natürlich durch Säuren wegen der Schwäche des Hydroxylamins hydrolytisch zersetzt.

Calciumimidosulfonate sind von Berglund[429]) und Divers und Haga[430]) beschrieben worden; sie wurden aus den entsprechenden Na-Salzen dargestellt. Dieselben Autoren haben entsprechende Ba- und Sr-Salze dargestellt.[431])

Calciumnitrit, $Ca(NO_2)_2$. Die Darstellung ist dieselbe wie die des Bariumnitrits (s. d.). Vogel[432]) erhielt es rein aus $AgNO_2$ und $CaCl_2$. Es kristallisiert mit $Ba(NO_2)_2$ und $Sr(NO_2)_2$ isomorph in hexagonalen Kristallen mit 1 Mol. H_2O. In Wasser ist es leicht, in Alkohol schwer löslich. Bei 20° lösen sich in 100 ccm H_2O 111,6 g $Ca(NO_2)_2H_2O$
in 90 Proz. Alkohol 3,90 g „
„ 100 „ „ 1,1 g „

Calciumnitrat, $Ca(NO_3)_2$. M.-G. = 164,2.

Das salpetersaure Calcium bildet sich in der Natur überall da, wo in Gegenwart von Kalk Salpetersäure entsteht, z. B. in der Ackererde, ferner an den Wänden von Ställen und anderen Räumen, in denen Fäulnis eintritt. Im Laboratorium und der Technik wird es durch Einwirkung von Salpetersäure auf Kalk oder Calciumcarbonat dargestellt.

Eigenschaften. Das wasserfreie Salz schmilzt nach Carnelley[433]) bei 561 ± 6°. Gemische von KNO_3 und CaN_2O_6 haben natürlich einen niederen Schmelzpunkt. Das eutektische Gemisch schmilzt bei 251° und einem Gehalt von 25,36 Proz. CaN_2O_6. Das spez. Gewicht beträgt im Mittel aus verschiedenen Angaben 2,36 (Clarke[434])). Über den Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt es sich in Sauerstoff und Untersalpetersäure. An feuchter Luft zieht es begierig Wasser an und bildet mit diesem eine Reihe von Hydraten, von denen jedoch nur das höchste, das Tetrahydrat $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, gut bekannt ist. Doch hat Lescoeur[435]) durch Dampfdruckmessungen auch die Existenz der Hydrate mit 3 und 2 Mol H_2O wahrscheinlich gemacht. Das wasserfreie Salz, das man durch Erhitzen des Tetrahydrats auf 150° erhält, kristallisiert in mikroskopisch kleinen Oktaedern des regulären Systems (Retgers[436]), das Tetrahydrat in monoklinen Prismen[437]), vom spez. Gew. 1,82.[6]) Es schmilzt mit seinem Kristallwasser bei 40°, besitzt also wahrscheinlich unterhalb 40° zwei Reihen gesättigter Lösungen (s. $CaCl_2$, S. 8). Beim Abkühlen bleibt diese Schmelze übersättigt und besitzt bei gewöhnlicher Temperatur eine Dichte von 1,79.

Die Bildungswärme des wasserfreien Calciumnitrats aus den Elementen beträgt nach J. Thomsen 202630 cal, die Hydratationswärme (mit 4 Mol H_2O) 11200 cal, die Lösungswärme des wasserfreien Salzes in 400 Mol H_2O ist entsprechend seiner Hydratation positiv, nämlich + 3950 cal, mithin die des Tetrahydrats — 7250 cal.

In Wasser ist Calciumnitrat sehr leicht löslich. Es lösen sich in 100 Teilen H_2O bei 0° nach Poggiale[438]) 84,2 Teile $Ca(NO_3)_2$, nach Mulder[439]) sogar 93,1, bei 152° nach letzterem 351,2 Teile. Das spez. Gew. von $Ca(NO_3)_2$-Lösungen ist nach Gerlach[440]) bei 17,5° bez. auf Wasser von 17,5°

% $Ca(NO_3)_2$	10	20	30	40	50	60	cf.
d	1,076	1,163	1,261	1,368	1,483	1,605.	Franz[441]).

Der Dampfdruck konzentrierter $Ca(NO_3)_2$-Lösungen ist von Wüllner[442]) und Waddell[443]) gemessen worden, von letzterem aber nicht in mm Hg, sondern mit dem Dampfdruck äquimolekularer Lithiumnitratlösungen verglichen worden. Die Dampfdruckerniedrigungen verhielten sich in diesen Lösungen wie 6 : 5, während dieses Verhältnis bei vollständiger Dissoziation beider Salze 3 : 2 betragen müßte. Das entspricht also einer für das $Ca(NO_3)_2$ geringeren Ionisation. Die relative Dampfspannung des festen Tetrahydrats beträgt nach Müller-Erzbach[444]) 0,06—0,07.

Die gesättigte Lösung siedet bei 152°. Die Siedepunkte konzentrierter Lösungen sind von Gerlach[445]) bestimmt worden.

g $Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ in 100 H_2O	t°	g $Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ in 100 H_2O	t°
12	101	443,5	125
25,5	102	607	130
39,5	103	877	135
53,5	104	1376	140
68,5	105	2614	145
152,5	110	10880	150
240	115	∞	152
331,5	120		

Die Gefrierpunkte verdünnter Lösungen sind nach Arrhenius[446])

Mol $Ca(NO_3)_2$ im Liter	dt	$\frac{dt}{n}$
0,0643	— 0,304°	4,72
0,1073	— 0,496°	4,62
0,179	— 0,819°	458

Die Gefrierpunkte konzentrierter Lösungen sind nach Rüdorff[447])

g $Ca(NO_3)_2$ in 100 g H_2O	t
1,42	— 0,4°
5,02	— 1,4°
6,99	— 1,9°
11,12	— 3,05°
11,86	— 3,3°
14,92	— 4,15°.

Auch Jones und Getman[448]) haben die Gefrierpunkte von $Ca(NO_3)_2$-Lösungen bestimmt. Nach ihren Messungen ist

Mol $Ca(NO_3)_2$ im Liter	dt°	$\frac{dt}{m}$
0,042	0,200	4,76
0,104	0,470	4,52
0,208	0,910	4,37
0,415	1,820	4,39
1,038	5,070	4,89
1,660	8,680	5,23
2,075	11,600	5,59
2,905	19,320	6,65
3,320	24,320	7,33

Auch hier steigen, wohl wegen der Hydratbildung, die Werte $\frac{dt}{m}$ mit der Konzentration in den konzentriertesten Lösungen, doch lange nicht so stark wie bei den entsprechenden Haloidsalzen.

Der Brechungsexponent für die Wasserstofflinien ist von Damien[449]) und Jones und Getman (l. c.) für Lösungen verschiedener Temperatur und Dichte bestimmt worden. Damien erhielt:

t°	d	Hα	Hγ
12,3	1,7621	1,46436	1,48341
17,0	1,7580	1,46308	1,48142
34,1	1,7425	1,45782	1,47534
53,2	1,7252	1,45201	1,46813.

Die innere Reibung ist nach Wagner[450]) bei 25°

Mol/Liter	η (Wasser = 1)	s (bez. auf H_2O bei 25°)
1	1,1172	1,0596
1/2	1,0533	1,0300
1/4	1,0218	1,0151
1/8	1,0076	1,0076.

Das Äquivalentleitvermögen verdünnter Lösungen ist nach Kohlrausch und Grüneisen[451]) bei 18°

g-Äquiv. in Liter	Λ_{18°	Mol im Liter	Λ_{18°
0,0001	111,91	0,05	88,41
0,0002	111,19	0,1	82,48
0,0005	109,93	0,2	75,94
0,001	108,49	0,3	65,70
0,002	106,54	0,5	55,86
0,005	103,07		
0,01	99,53		
0,02	94,18		

Bei 0^0 ist das Mol-Leitvermögen nach Jones und Getman (l. c.)

v	μ	α
0,24	7,79	6,0
0,30	14,15	10,9
0,35	18,76	14,5
0,48	29,66	23,0
0,60	36,38	28,2
0,96	49,75	38,5
2,40	68,6	53,1
4,81	78,8	61,0
9,61	87,46	67,7
23,81	98,9	76,5

Der Wert des Dissoziationsgrades α ist unter Benutzung des Wertes $\mu_\infty\, 0^0 = 129{,}2$ berechnet worden.

Calciumnitratlösungen absorbieren mehr Ammoniak als reines Wasser (Raoult[452]), offenbar infolge der Bildung komplexer Ionen $Ca(NH_3)_n^{\cdot\cdot}$.

Auch in Alkohol ist $Ca(NO_3)_2$ leicht löslich. Völlmer[453]) und Woelfer[454]) haben die Leitfähigkeit und die Siedepunktserhöhung dieser Lösungen bestimmt, um den Dissoziationsgrad zu berechnen. Es ergab sich eine ziemlich weitgehende Ionenspaltung, doch stimmen die nach beiden Methoden berechneten Dissoziationsgrade nicht überein; die Leitfähigkeitsmessungen ergaben höhere Werte, woraus auf eine teilweise Assoziation oder Bildung selbstkomplexer Ionen geschlossen werden kann (cf. $CaCl_2$ S. 20).

Calciumdihydrohypophosphit, $Ca(H_2PO_2)_2$, entsteht beim Kochen von Kalkmilch mit Phosphor unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff. Um es aus der Lösung rein darzustellen, muß das überschüssige Calciumhydroxyd mit Kohlendioxyd ausgefällt werden (Rose[455]), Würtz[456]), Engelhardt[457]), Berlandt[458])). Es bildet sich ferner durch Zersetzung von Calciumphosphid mit Wasser (Bachmann[459])) und durch Erhitzen von trockenem Calciumoxyd mit Phosphor in einer sauerstofffreien Atmosphäre und nachherigem Eintragen des Produkts in Wasser.

Es kristallisiert wasserfrei in monoklinen sechsseitigen Säulen, und ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich (Rammelsberg[460])). Beim Erhitzen zersetzt es sich erst oberhalb 300^0 unter Abspaltung von Wasser und Phosphorwasserstoff unter Bildung von Calciumpyro- und -metaphosphat.

Calciumhydrophosphit, $CaHPO_3$, wurde von Rose[461]) aus dem Ammoniumsalz und Calciumchlorid dargestellt. Die Kristalle haben nach Rammelsberg[462]) die Zusammensetzung $2CaHPO_3 \cdot 3H_2O$. Das Kristallwasser entweicht vollständig erst oberhalb 200^0. Beim Glühen wird Wasserstoff und etwas Phosphor frei; es bleibt Pyrophosphat zurück. Beim Kochen mit

Wasser fällt ein schwer lösliches basisches Salz aus, während ein saures Salz in Lösung bleibt.

Calciumdihydrophosphit, $Ca(H_2PO_3)_2$, entsteht außer auf die oben beschriebene Weise beim Abdunsten einer Lösung von Calciumcarbonat in phosphoriger Säure im Vakuum (Würtz[463]). Es kristallisiert mit 1 Mol H_2O, welches bei 150^0 entweicht. In Wasser ist es leicht löslich; aus der Lösung wird durch Alkohol das neutrale Salz gefällt. Außerdem sind Salze der Hypophosphorsäure von der Zusammensetzung $CaPO_3 \cdot H_2O$ und $Ca(HPO_3)_2 \cdot 6H_2O$ bekannt (Salzer[464]).

Calciumorthophosphate. Da die Orthophosphorsäure dreibasisch ist, so kann sie drei verschiedene Kalksalze bilden, die alle bekannt und wohldefiniert sind, nämlich das

Calciumdihydrophosphat, $Ca(H_2PO_4)_2$,
Calciumhydrophosphat, $CaHPO_4$,
Calciumphosphat, $Ca_3(PO_4)_2$.

Die Darstellung dieser einzelnen Verbindungen und ihre Umwandlung ineinander ist bis in die jüngste Zeit der Gegenstand einer großen Anzahl von Experimentaluntersuchungen gewesen, die zu höchst verwickelten und einander zum Teil widersprechenden Ergebnissen geführt haben. Doch gestattet, wie in so vielen anderen Fällen, auch hier die Lehre vom chemischen Gleichgewicht und der elektrolytischen Dissoziation nach den Untersuchungen von Rindell[465]) einen relativ einfachen Überblick, wenn man sich vergegenwärtigt, daß die Lösungen aller Kalkphosphate unabhängig davon, aus welchem der drei festen Salze sie hergestellt wurden, nur Punkte einer kontinuierlichen Reihe von beliebigen Mischungsverhältnissen von $Ca(OH)_2$ und H_3PO_4 sind.

Diese Lösungen enthalten außer den undissoziierten Molekeln und eventuell möglichen, jedoch noch nicht sicher festgestellten komplexen Ionen die Kationen $Ca^{\cdot\cdot}$ sowie die drei verschiedenen Anionen der Phosphorsäure H_2PO_4', HPO_4'', PO_4''' in einem ihre Mengenverhältnisse regulierenden gegenseitigen Gleichgewicht (s. Phosphorsäure). Die Darstellung einer der drei Salze durch Ausfällung aus seinen Lösungen wird daher gelingen, wenn das Löslichkeitsprodukt der dasselbe bildenden Ionen überschritten wird. Alle früheren Untersuchungen haben übereinstimmend gezeigt, daß die Löslichkeit von Mono- zum -Di- und Triphosphat sehr stark abnimmt. Daraus ergibt sich, daß das Löslichkeitsprodukt

$$[Ca^{\cdot\cdot}] \cdot [H_2PO_4']^2 = K_1$$

groß, dagegen

$$[Ca^{\cdot\cdot}]\ [HPO_4''] = K_2$$

kleiner und

$$[Ca^{\cdot\cdot}]^3 \cdot [PO_4''']^2 = K_3$$

sehr klein ist.

Für die Ionenkonzentration der Phosphorsäure gelten die Dissoziationsgleichungen

$$[H_2PO_4'] \cdot [H^\cdot] = k_1 [H_3PO_4]$$
$$[HPO_4''] \cdot [H^\cdot]^2 = k_2 [H_3PO_4]$$
$$[PO_4'''] \cdot [H^\cdot]^3 = k_3 [H_3PO_4].$$

Diese drei Gleichungen müssen in einundderselben Lösung immer gleichzeitig erfüllt sein. Daraus ergeben sich die Gleichungen

$$[PO_4'''] = \frac{k_3}{k_1} \cdot \frac{1}{[H^\cdot]^2} \cdot [H_2PO_4'] = \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{1}{[H^\cdot]} \cdot [HPO_4''],$$

d. h. das Verhältnis der Phosphationen (PO_4''') zu den Dihydrophosphationen (H_2PO_4') ist umgekehrt proportional dem Quadrat der H·-Ionenkonzentration, zu den Hydrophosphationen [HPO_4'] dagegen der ersten Potenz der H·-Ionen. Daher wird der Gehalt einer Lösung an Calciumphosphaten um so größer sein können, je größer ihr Gehalt an Wasserstoffionen ist, d. h. je saurer sie ist.

Die Salze der schwachen Phosphorsäure mit der starken Base Calciumhydroxyd sind beträchtlich hydrolytisch gespalten, daher enthalten die Auflösungen aller drei Salze nicht nur die dem festen Salze entsprechenden Ionen, sondern auch deren Zerfallsprodukte mit Wasser. Löst man z. B. das primäre Salz, das Dihydrophosphat, in Wasser auf, so tritt die Reaktion ein:

$$2H_2PO_4' \rightleftarrows HPO_4'' + H_3PO_4.$$

Der Betrag dieser Spaltung hängt nach dem Massenwirkungsgesetz von der Konzentration ab, d. h. von der Menge Wasser, in welchem das primäre Salz gelöst wird. Sind die Konzentrationen der Ionen Ca'' und HPO_4'' so groß, daß das Löslichkeitsprodukt $[Ca^{\cdot\cdot}] \cdot [HPO_4''] = K_2$ des sekundären Salzes überschritten wird, so fällt es aus, d. h. es wird Dihydrophosphat durch Wasser zum Teil unter Bildung von festem Monohydrophosphat zersetzt. Dies ist nach Versuchen von Stoklasa[466]) der Fall, wenn mehr als 5 g Dihydrophosphat (Monohydrat) im Liter Wasser gelöst werden. Die von dem basischeren ausgeschiedenen Monohydrophosphat abfiltrierte Lösung enthält dann natürlich mehr Phosphorsäure, als dem gelösten Ca vor der Auflösung äquivalent war, und zwar berechnet Rindell[467]) aus den Versuchen von Stoklasa

Dihydrophosphat gelöst im Liter H_2O		Molenverhältnis $\frac{H_3PO_4}{CaO}$
in Grammen	in Millimolen	in Lösung
1000	3967	2,37
200	793	2,30
100	397	2,27
50	199	2,20
40	159	2,15
25	99	2,11
20	79	2,08
10	40	2,04
5	20	2,00.

Entsprechende Versuche von Joly[468]) ergaben in größeren Konzentrationen etwas höhere Werte des Verhältnisses $\frac{H_3PO_4}{CaO}$. Ältere Angaben differieren hiervon nicht unerheblich.[469]) Ganz analog zersetzt sich Calciumhydrophosphat mit Wasser in unlösliches basischeres Anhydrophosphat und eine Lösung, die mehr Phosphorsäure enthält, als der Formel des Hydrophosphats entspricht. Diese Lösung reagiert, wenn sie bei Zimmertemperatur hergestellt wird nach Joly und Sorel[470]), für Phenolphtalein sauer, für Methylorange neutral. Nach einiger Zeit wandelt sich der amorphe Niederschlag um in Kriställchen, welche die Zusammensetzung $Ca_3(PO_4)_2 \cdot 8CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ haben sollen. Der Betrag, bis zu welchem diese hydrolytischen Umwandlungen vor sich gehen, ist durch die Dissoziationskonstanten der Phosphorsäure und die Löslichkeitsprodukte der einzelnen Salze bestimmt. Diese Größen lassen sich

jedoch trotz der sehr ausführlichen Versuche Rindells aus dem vorliegenden Material noch nicht berechnen.

Über die Löslichkeit des Monohydro- und Anhydrophosphats in reinem Wasser sind eine große Anzahl zum Teil sehr abweichender Angaben gemacht worden. Diese schlechte Übereinstimmung führt Rindell darauf zurück, daß die älteren Autoren weder die Temperatur noch den Molekularzustand des Bodenkörpers genügend berücksichtigt haben, da beide Salze amorph und kristallinisch in mehreren Hydraten vorkommen, ferner auf die außerordentlich große Langsamkeit, mit der sich das Gleichgewicht zwischen Bodenkörper und Lösung einstellt. Auch haben die meisten Autoren keine vollständige Analyse der Lösungen gemacht, d. h. sowohl den Kalk wie die Phosphorsäure bestimmt; wie oben ausgeführt, sind in den gesättigten Lösungen diese beiden Größen nie äquivalent.

Eine an geglühtem Calciumanhydrophosphat gesättigte Lösung enthält nach Rindell[471]) bei 18°

1,31 Millimole CaO   2,22 Millimole H_3PO_4.

Die Leitfähigkeit dieser Lösung beträgt im reziproken Ohm $196 \cdot 10^{-6}$. Die Resultate von Völcker[472]), Warrington[473]), Fleischer[474]), Joffre[475]), Schlösing[476]), Pollacei[477]), Berthelot[478]), Louguinine[479]), Williams[480]) u. a. stimmen mit diesen Zahlen wohl aus den angeführten Gründen nicht überein. Fleischer und neuerdings Cameron und Hurst[481]) fanden, daß die gesättigten Lösungen um so mehr Phosphorsäure enthielten, je größer die angewendete Menge des festen Triphosphats war. Da aber die Gleichgewichtskonzentration von der Menge des festen Bodenkörpers unabhängig sein muß, so hatten sie offenbar keine wirklichen Gleichgewichtszustände untersucht.

Die Löslichkeit des Monohydrophosphats in reinem kohlensäurefreiem Wasser ist von Rindell (l. c.) bei verschiedenen Temperaturen bestimmt worden und zwar sowohl die des wasserfreien Salzes, wie die des Dihydrats.

A. $CaHPO_4$.

t°	gr CaO im Liter	gr P_2O_5 im Liter	Millimol CaO	Millimol H_3PO_4	$\frac{H_3PO_4}{CaO}$
30	0,0414	0,0866	0,74	1,22	1,65
40	0,0590	0,1364	1,05	1,92	1,83
50	0,0667	0,1630	1,19	2,30	1,94
60	0,0723	0,1747	1,29	2,46	1,91
68	0,0985	0,2234	1,76	3,15	1,71
72,9	0,1031	0,2478	1,84	3,49	1,89
100,1	0,1046	0,2461	1,87	3,47	1,86

B. $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$.

t°	gr CaO im Liter	gr P_2O_5 im Liter	Millimol CaO	Millimol H_3PO_4	$\frac{H_3PO_4}{CaO}$
24°	0,0806	0,1678	1,44	2,36	1,64
30°	0,0954	0,2066	1,76	2,91	1,71
40°	0,1557	0,3434	2,78	4,84	1,74
50°	0,2617	0,6182	4,67	8,70	1,86
60°	0,4347	1,0530	7,76	14,83	1,91
68°	0,3409	0,8245	6,09	11,61	1,91
72,9°	0,3154	0,7624	5,63	10,73	1,91
100,1°	0,3109	0,7591	5,55	10,69	1,93

Die Löslichkeit des Dihydrats ist also oberhalb 30° immer beträchtlich größer als die des wasserfreien Salzes. Mithin ist dieses letztere in diesem Temperaturbereich das Beständigere. Die Löslichkeitskurve des Dihydrats erreicht bei 60° ein Maximum, die Lösungswärme müßte daher, falls die Angaben richtig sind, ihr Vorzeichen ändern. Da die Lösungswärme des wasserfreien Salzes wegen der ansteigenden Löslichkeit offenbar immer negativ ist, so müßte bei 60° die Hydratationswärme des Dihydrats ihrem absoluten Werte nach gleich der Lösungswärme des wasserfreien Salzes werden. Bei 15° beträgt die Hydratationswärme nach Messungen von Rindell (l. c.) + 4400 cal. Ältere Löslichkeitsbestimmungen sind von Birnbaum[482]), Dusart und Pelouze[483]) und Delaitre[484]) ausgeführt worden, doch ohne getrennte Bestimmung des Kalkes und der Phosphorsäure.

Die Löslichkeit des Dihydrophosphats in reinem Wasser ist nicht festzustellen, weil sich aus seinen konzentrierten Lösungen unter allen Umständen das Monohydrophosphat ausscheidet.

Löslichkeit der Calciumphosphate in Säuren.

Wie schon ausgeführt, sind auch das tertiäre und das sekundäre Salz in Säuren löslich, und zwar um so mehr, je größer die Konzentration der freien Wasserstoffionen ist. Denn in demselben Maße, wie durch diese die Konzentration der Ionen PO_4''' und HPO_4'' vermindert wird, kann der Gehalt der Lösungen an $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen steigen, ohne daß das Löslichkeitsprodukt des tertiären oder sekundären Salzes überschritten wird.

1. Die Löslichkeit in Phosphorsäure.

Dieselbe läßt sich aus den oben angeführten Versuchen von Stoklasa und Joly über die Zersetzung des Dihydrophosphats mit Wasser berechnen. Direkte Bestimmungen wurden von Rindell und Causse[485]) ausgeführt; selbstverständlich ist der Gehalt der gesättigten Lösung an Ca von der Beschaffenheit des Bodenkörpers abhängig.

Nach Causse werden Calciumphosphat bei Zimmertemperatur gelöst:

gr H_3PO_4 in 100 ccm	gr $Ca_3(PO_4)_2$	Äquivalente im Liter H_3PO_4	Äquivalente im Liter Ca
5	3,85	1,53	0,83
10	7,28	3,06	1,57
15	9,45	4,59	2,04
20	12,50	6,12	2,70
25	13,79	7,65	2,97
30	15,10	9,18	3,26

Die beiden konzentriertesten Lösungen scheiden beim Erhitzen Kristalle von Calciummonohydrophosphat aus.

Löslichkeit von Monohydrophosphat ($CaHPO_4 \cdot H_2O$).

gr H_3PO_4 in 100 ccm	Äquivalente H_3PO_4 im Liter	gr $CaHPO_4$ in 100 ccm	Äquivalente $CaHPO_4$
5	1,53	4,30	0,717
10	3,06	7,15	1,19
15	4,59	9,30	1,55
20	6,12	11,86	1,98
25	7,65	13,40	2,23
30	9,18	15,10	2,52

Diese Lösungen scheiden alle beim Erhitzen Kristalle von sekundärem Salz aus.

Ganz dieselben Versuche sind auch von Rindell ausgeführt worden bei 30°, bezogen auf 1 Liter.

1. Bodenkörper $CaHPO_4$.

Mole H_3PO_4 vor der Auflösung	Mole CaO	Mole H_3PO_4 nach der Auflösung	$\frac{H_3PO_4}{CaO}$
0,3914	0,2452	0,6117	2,49
0,200	0,1491	0,3415	2,29
0,050	0,046	0,0916	1,99
0,025	0,0239	0,0471	1,95
0,00625	0,00631	0,0121	1,91
2. Bodenkörper $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$.			
0,598	0,400	0,9491	2,37
0,1495	0,1294	0,2743	2,12
0,03738	0,03734	0,07228	1,90
0,0934	0,00994	0,01818	1,81
0,0467	0,00524	0,00939	1,79

In Übereinstimmung mit den Versuchen im reinem Wasser ist die Löslichkeit des Dihydrats größer als die des Anhydrids.

Besonders leicht löslich sind die Kalkphosphate in organischen Säuren, z. B. Essigsäure und vor allem Zitronensäure, da sie vermöge ihrer H·-Jonen die Anhydro- und Monohydrophosphationen weitgehend in Dihydrophosphat verwandeln, doch scheint auch ein spezifischer Einfluß ihres Anions vorhanden zu sein. Nach Rindell ist bei 30° (die Konzentrationen sind in Millimolen im Liter angegeben):

1. Löslichkeit in n-normaler Essigsäure.

n	a) Bodenkörper $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$		b) $CaHPO_4$	
0	1,70 CaO	2,91 H_3PO_4	0,74 CaO	1,22 H_3PO_4
1,95	2,34 „	2,42 „	2,00 „	2,20 „
7,81	6,52 „	6,41 „	— „	— „
15,63	10,52 „	10,10 „	8,69 „	8,20 „
31,25	15,52 „	15,46 „	13,20 „	12,32 „

n	c) Bodenkörper $Ca_3(PO_4)_2 \cdot 4,87H_2O$	
0	0,07 CaO	1,85 H_3PO_4
0,97	0,15 „	1,17 „
7,81	3,25 „	3,72 „
15,63	6,22 „	6,27 „
31,25	11,87 „	9,12 „
62,5	19,80 „	14,65 „

2. Löslichkeit in n-normaler Zitronensäure.

	Bodenkörper a. $CaHPO_4 2H_2O$		Bodenkörper b. $CaHPO_4$		Bodenkörper c. $Ca_3(PO_4)_2 4,87H_4O$	
0	1,70 CaO	2,91 H_3PO_4	0,74 CaO	1,22 H_3PO_4	9,07 CaO	1,85 H_3PO_4
0,98	— „	— „	— „	— „	0,31 „	4,74 „
1,95	— „	— „	— „	— „	0,83 „	5,89 „
3,91	10,86 „	11,03 „	9,29 „	9,16 „	3,01 „	7,61 „
7,81	19,53 „	18,95 „	16,21 „	15,76 „	9,46 „	12,27 „
15,63	33,60 „	32,78 „	26,13 „	25,81 „		
31,25	56,51 „	54,47 „	43,56 „	43,09 „		

3. in Kohlensäure.

n (Millimol/l)	$CaHPO_4 2H_2O$		b. $CaHPO_4$		c. $Ca_3(PO_4)_2 4,87HO$	
1,95	1,67 CaO	2,65 H_3PO_4	0,93 CaO	1,24 H_3PO_4	0,11 CaO	3,32 H_3PO_4
3,91	1,71 „	2,50 „	1,04 „	1,31 „	0,10 „	2,90 „
7,81	1,92 „	2,20 „	1,54 „	1,85 „	0,17 „	1,77 „
15,63	2,80 „	2,98 „	2,32 „	2,40 „	0,44 „	3,30 „

Schon von Dumas[486]) und Lassaigne[487]), dann von Joffre (l. c.) und Schlösing (l. c.) ist die Löslichkeit des Mono- und Anhydrophosphats in CO_2-haltigem Wasser bestimmt worden, von letzterem auch bei Gegenwart von Calciumbicarbonat. Dieses erniedrigt sie wegen der erhöhten $Ca^{\cdot\cdot}$-Konzentration außerordentlich stark, da ja die Ionenkonzentration des Ca in dem Löslichkeitsprodukt des Anhydrophosphats in der dritten Potenz auftritt. In kohlensäurehaltigem Wasser ist daher Calciumphosphat schwerer löslich als -carbonat (Schlösing). In allen stärkeren Säuren sind die Calciumphosphate infolge der hohen Wasserstoffionenkonzentration leicht löslich (Gerland[488]), Bischof[489]), Rotondi[490])).

Auch die Gegenwart vieler Neutralsalze, besonders von Ammoniumsalzen, erhöht die Löslichkeit der Calciumphosphate (Liebig[491]), Lassaigne[492])). Nach Rindell (l. c.) beträgt die Löslichkeit von $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ bei 30⁰ in Millimolen pro Liter:

Millimol Salz im Liter	NaCl CaO	NaCl H_3PO_4	NH_4NO_3 CaO	NH_4NO_3 H_3PO_4	$NaC_2H_3O_2$ CaO	$NaC_2H_3O_2$ H_3PO_4	NH_4-citrat CaO	NH_4-citrat H_3PO_4
0	1,70	2,91	1,70	2,91	1,70	2,91	1,70	2,91
1,95							1,92	3,21
7,81	1,87	3,24	1,89	3,17	1,87	3,43	6,24	7,67
31,25	2,37	3,83	2,22	3,72	2,07	4,25	13,05	14,99
125	3,27	5,22	3,20	1,01	2,47	6,62	35,53	40,54
500	5,02	7,58	5,46	7,62	3,14	12,29	92,91	93,72

NaCl und NH_4NO_3 wirken also ungefähr gleichstark, $NaC_2H_3O_2$ etwas schwächer, wahrscheinlich weil es infolge Hydrolyse basisch reagiert und daher mehr Phosphorsäure als Kalk löst. Ganz außerordentlich groß ist der lösende Einfluß von Ammoniumcitrat. Während die Löslichkeitserhöhung durch die anderen Salze nur auf der wechselseitigen Bildung undissoziierter Molekeln zu beruhen scheint, muß in dem letzteren Falle eine weitgehende Komplexbildung angenommen werden. Die Erklärungsversuche von Tollens und Grupe[493]), und Herzfeld und Feuerlein[494]) werden durch die Ionentheorie gegenstandslos gemacht.

Cameron und Hurst (l. c.) haben die Löslichkeit des Calciumphosphats in den Lösungen von $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, KCl und $NaNO_3$ untersucht. Die ersteren erniedrigen sie, wie nach der Ionentheorie erklärlich ist, die letzteren erhöhen sie. Im letzteren Falle nimmt das Verhältnis der gelösten Phosphorsäure zum gelösten Kalk mit der Konzentration des hinzugesetzten Salzes ab.

Die Löslichkeit in den Ammoniumsalzen verschiedener Säuren ist von Terreil[495]) bestimmt worden; sie ist ungefähr gleich in äquivalenten Mengen von Ammoniumchlorid, -nitrat, -sulfat und -acetat, erheblich größer in den Salzen der Äpfelsäure, Weinsäure und Zitronensäure. Die OH-Gruppen dieser Anionen haben offenbar die Fähigkeit, sei es $Ca^{\cdot\cdot}$-, sei es Phosphat-

Ionen anzulagern. Vielleicht gilt dies auch für die organischen Stoffe, wie Eiweiß und Leim, in deren Lösungen Calciumphosphat löslich ist (Mercadante[496]), wenn es nicht auf der allgemeinen Eigenschaft solcher Lösungen beruht, die Ausfällung amorpher Niederschläge zu verhindern.

Eigenschaften der einzelnen Salze.

1. Calciumdihydrophosphat, $Ca(H_2PO_4) \cdot H_2O$, kristallisiert beim Eindampfen der stark sauren Lösung der anderen Calciumphosphate in rhombischen Kristallen (Hausdorfer[497]), die ein Mol Kristallwasser enthalten. In wasserfreiem Zustande ist es noch nicht dargestellt worden. Das ausgefällte Salz enthält gewöhnlich etwas mitgerissene Phosphorsäure und ist daher hygroskopisch. Wie Stoklasa (l. c.) gezeigt hat, fehlt diese Eigenschaft dem ganz reinen Salze. Beim Erhitzen gibt es zunächst Wasser und dann Phosphorsäure ab, so daß es schließlich in das Anhydrophosphat verwandelt wird.

2. Calciumhydrophosphat, $CaHPO_4$, kann durch Zersetzung des primären Salzes mit Wasser oder durch Ausfällung neutraler Calciumsalze ($CaCl_2$) mit sekundären Alkaliphosphaten (Na_2HPO_4) erhalten werden. Je nach den Versuchsbedingungen entsteht hierbei das wasserfreie Salz oder ein kristallwasserhaltiges.

Das wasserfreie Salz entsteht bei der Zersetzung des primären Salzes mit siedendem Wasser oder Alkohol (Debray[498]), ferner durch Einwirkung von Phosphorsäure auf Calciumcarbonat. Kristallinisch führt es den Namen Monelit und kann nach de Schulten[499]) auch in dieser Form dargestellt werden. Von den vielen in der Literatur aufgeführten Hydraten, nämlich mit 5, 4, 2,5, 2, 1,5, 0,67, 0,5, 0,16 Mol sind als chemische Individuen wahrscheinlich nur die Verbindungen mit 2 und 1,5 Mol H_2O aufzufassen.

Das Dihydrat, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, entsteht gewöhnlich nach dem oben angegebenen Verfahren, nach Causse[500]) in schönen monosymmetrischen Tafeln bei vorsichtiger Neutralisation von Phosphorsäure mit Kalkwasser; doch entsteht zuerst immer ein amorpher Niederschlag. In der Natur kommt es als Mineral Brushit monoklin vor, ferner organischen Ursprungs in einer Ausscheidung der Nieren des Störs als sogenannter Belugenstein und im Holze der Pflanze Tectonia grandis. Künstlicher Brushit ist von de Schulten[499]) durch Abdunsten einer Lösung von gefälltem $CaHPO_4$ in 25prozentiger Essigsäure erhalten worden.

Beim Erwärmen gibt es sein Kristallwasser auch oberhalb 100° nur sehr langsam ab. Diese Langsamkeit ist, wie Rindell hervorhebt, charakteristisch für alle Umwandlungen der Calciumphosphate und steht im Einklang mit der Regel von van't Hoff[501]), daß Umwandlungserscheinungen im allgemeinen um so längere Zeit in Anspruch nehmen, je höher die Wertigkeit der beteiligten Elemente oder Radikale ist.

Das Hydrat, $2CaHPO_4 \cdot 3H_2O$, soll in der Natur als Metabrushit vorkommen; künstlich ist es angeblich von Raewsky[502]) und Skey[503]) durch Fällung mit $CaCl_2$ aus Natriumhydrophosphatlösung erhalten worden. Doch konnte Rindell die Angaben dieser Autoren nicht bestätigen. Dagegen wird seine Existenz von diesem durch Dampfdruckmessungen wahrscheinlich gemacht. Beim allmählichen Entwässern eines 2 Mol Wasser enthaltenden Salzes sank nämlich die Maximaltension desselben sprungweise um 5,7 mm, als das Salz die Zusammensetzung $2CaHPO_4 \cdot 3H_2O$ überschritt.

Alle anderen Hydrate sind nur durchaus hypothetischer Natur; kein ein-

ziges ist in völlig reinem Zustande dargestellt worden. Dies beruht auf der Schwierigkeit, das nicht chemisch gebundene Wasser aus den meist amorphen Niederschlägen zu entfernen. Wie die Löslichkeitsversuche von Rindell (s. o.) zeigen, ist bei Temperaturen über 30^0 das wasserfreie Salz beständiger als das Dihydrat.

Calciumanhydrophosphat, $Ca_3(PO_4)_2$, entsteht beim Versetzen neutraler Calciumsalzlösungen mit tertiärem Alkaliphosphat oder mit saurem Alkaliphosphat und Ammoniak als weißer gallertiger Niederschlag, der stets wechselnde Mengen Wasser mit niederreißt. Die Umwandlung dieses amorphen Niederschlags in einen kristallinischen ist nie beobachtet worden. Die Darstellung eines Körpers, welcher genau die Zusammensetzung $Ca_3(PO_4)_2$ besitzt, ist sehr schwierig, weil gewöhnlich basische oder saure Verbindungen mitgerissen werden. Warrington[504]) empfiehlt die Verwendung von Ammoniumphosphat, welches viel freies Ammoniak enthält. Auch beim Glühen gibt es nur sehr langsam das Wasser ab und schmilzt erst bei sehr hoher Temperatur zu einer porzellanartigen Masse.

In der Natur ist das tertiäre Calciumphosphat sehr verbreitet; es findet sich als Mineral Osteolith und Phosphorit, ferner mit Fluorcalcium zusammen als Apatit. Es kommt im tierischen Organismus vor, und zwar nicht nur in den festen Bestandteilen (Knochen, Zähnen), sondern auch in organischen Flüssigkeiten, z. B. der Milch, vor. Die Knochen bestehen aus 50 bis 60 Proz. Calciumphosphat, ihre Asche, die sogenannte Knochenerde, aus ca. 85 Proz., der Guano, der aus den Exkrementen von Vögeln entstanden ist, aus 25 Proz. (als Ornithit). Technisch dargestellt werden die Calciumphosphate nach dem Thomasverfahren durch Entphosphorung des Roheisens in der Bessemerbirne.[505]) Die zermahlenen Schlacken werden mittels des Magneten möglichst vom Eisen befreit und in Salzsäure gelöst. Nach dem Zusatz von Kalk, der die Lösung basisch machen soll, fällt die Phosphorsäure als Eisen oder Magnesiumsalz aus, der Niederschlag wird mit überschüssigem Natriumsulfat und Kohle geschmolzen, die Schmelze mit heißem Wasser ausgezogen, bis alles phosphorsaure Natrium gelöst ist und aus der Lösung durch Zusatz von Kalk die Phosphorsäure als Calciumphosphat gefällt. In der Thomasschlacke selbst ist die Phosphorsäure wahrscheinlich nicht als Calciumphosphat, sondern als dessen basisches Salz, $Ca_4P_2O_9 = Ca_3(PO_4)_2 + CaO$, enthalten. Die technische Bedeutung der Thomasschlacke und ihre analytische Zusammensetzung ist ausführlich in Fehlings Handwörterbuch der Chemie VII, 839, 1902 beschrieben.

Die große praktische Bedeutung der Calciumphosphate beruht auf ihrer Verwendung als Düngemittel. Da aber die Pflanze nur lösliche Salze zu assimilieren imstande ist, so kann das in der Natur vorkommende Calciumphosphat, z. B. der Phosphorit und Osteolith, als solches nicht unmittelbar verwendet werden, sondern muß erst in lösliche Formen, d. h. saure Phosphate übergeführt werden. Dies geschieht durch Behandeln mit Schwefelsäure und Salzsäure. Die so gewonnenen Fabrikate führen im Handel den Namen Superphosphate. Die Bestimmung der löslichen Phosphorsäure in ihnen geschieht durch Titration mit Uranacetat unter Anwendung von Ferrocyankalium als Indikator.

Reaktionen des Calciumphosphats. Durch Kohle wird es im elektrischen Lichtbogen zu Phosphorcalcium reduziert bei einem Strome von 22 Volt und 20 Ampere (Rénault[506]), Moissan[507])), Kohlenoxyd reduziert es

nach Schlösing[508]) zu Phosphor. Beim Glühen mit Schwefeldioxyd und Kohle erhielt Berthier[509]) Phosphor, Kohlenoxyd und Calciumsulfit. Alkalimetalle und Magnesium liefern die entsprechenden Phosphide (Vauquelin und Thénard[510])). Chlor und Kohle reagieren unterhalb Rotglut nicht, dagegen bei Gegenwart von Kohlenoxyd (Ribau[511])). Die Reaktion erfolgt wahrscheinlich in zwei Stufen, nach den Gleichungen

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2CO + 2Cl_2 = Ca(PO_3)_2 + 2CO_2 + 2CaCl_2$$
$$Ca(PO_3)_2 + 4CO + 4Cl_2 = 2POCl_3 + 4CO_2 + CaCl_2.$$

Die Reaktion beginnt schon bei 180° im Ölbade. Der Kohlenstoff scheint nur katalytisch zu wirken und an der Reaktion selbst nicht teil zu nehmen.

Calciumsalze der Pyro- und Metaphosphorsäure und deren Polymeren. Sie können ganz allgemein durch Fällen neutraler Calciumsalzlösungen mit den entsprechenden Natriumsalzen dargestellt werden. Die neutralen Salze sind im Wasser schwer, in Säuren aus den beim Orthophosphat entwickelten Gründen leicht löslich. Sie entstehen teils amorph, teils kristallinisch und haben die allen Calciumphosphaten gemeinsame Eigenschaft, ihren Wassergehalt nur schwer abzugeben. Von den einzelnen Salzen sind bekannt und analysiert:

Neutrales Pyrophosphat, $Ca_2P_2O_7$, dargestellt von Baer[512]), Rose[513]), wird durch Wasserdampf in Phosphorsäure und Orthophosphat zersetzt (Reynoso[514])). Dihydropyrophosphat, $CaH_2P_2O_7$, entsteht nach Pahl[515]) bei Zersetzung des neutralen Salzes mit Oxalsäure.

Normales Metaphosphat, $Ca(PO_3)_2$, mit 2 Mol H_2O dargestellt von Fleitmann[516]), wasserfrei durch Eindampfen einer Lösung von $CaCO_3$ in überschüssiger Phosphorsäure und Erhitzen des Rückstandes auf 316° von Maddrell.[517]) Das Salz entsteht immer beim Erhitzen des sauren Orthophosphats und dient zur Reindarstellung des Phosphors, da es durch Kohle zum Teil zu diesem reduziert wird (siehe P.). Die Angabe von Glatzel[518]), daß es durch H_2SO_4 zersetzt werde, nicht aber durch HCl und HNO_3, ist jedenfalls so aufzufassen, daß mit H_2SO_4 Gips ausfällt, während man entsprechend der großen Löslichkeit von Chlorid und Nitrat aus den Lösungen der beiden anderen Säuren Metaphosphat durch Eindampfen wiedergewinnen kann.

Apatit, $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCl_2$ oder CaF_2, ist ein Doppelsalz des Calciumorthophosphats mit Chlor- oder Fluorcalcium. Es kommt in der Natur in hexagonalen Säulen vor. Seine Löslichkeit in reinem und kohlendioxydhaltigem Wasser ist nach Joffre[519]) geringer als die des Calciumphosphats.

Calciumarsenate. Das tertiäre Calciumorthoarsenat, $Ca_3(AsO_4)_2$, wurde von Kotschoubey[520]) aus Kalkwasser und Arsensäure, ferner aus ammoniakalischer Calciumarsenatlösung und Chlorcalcium dargestellt. Es scheint in Kristallen mit 2 und 3 Mol. H_2O vorzukommen. In Wasser ist es schwer löslich. Nach Schairer[521]) entsteht es beim Erwärmen von Calciumsuperoxyd mit arseniger Säure; doch geht diese Reaktion scheinbar nicht quantitativ vor sich. Dasselbe gilt von den entsprechenden Sr- und Ba-Salzen.

Das **saure Salz,** $CaHAsO_4$, kommt in der Natur als Pharmakolith und Haidingerit vor. Künstliche Kristalle mit 2 Mol. H_2O wurden von Dufet[522]) durch langsame Diffusion von Lösungen von Natriumhydroarsenat und Calciumnitrat erhalten, ferner auf ähnliche Weise von Salkowsky.[523]) De Schulten[524]) erhielt auch Kristalle von der Formel $CaHAsO_4 + 2H_2O$, ebenso ein Doppelsalz mit Ammonium.

Bei der pyrogenen Darstellung, d. h. beim Zusammenschmelzen von

Calciumoxyd mit Kaliumarsenaten entsteht nach Lefèvre[525]) **Calciumpyroarsenat** $Ca_2As_2O_7$ in orthorhombischen Prismen. Auf diesem Wege lassen sich durch Zusatz von KCl oder NaCl auch komplexe Salze mit Kalium- und Natriumarsenaten darstellen, denen Lefèvre die Formeln $KCaAsO_4$, resp. $NaCaAsO_4$ gibt.

Calciumsulfarsenite entstehen nach Berzelius[526]) und Nilson[527]) beim Auflösen von Arsensulfid As_2S_3 in konzentrierten Lösungen von Calciumhydrosulfid, und zwar in wechselnder Zusammensetzung, je nach der Temperatur und der Konzentration der Lösungen. Beim Eindunsten einer gesättigten Lösung entsteht die Verbindung $CaS \cdot As_2S_3 \cdot 4H_2O$. Die Existenzbedingungen und die Stabilitätsgrenzen der einzelnen Verbindungen sind nicht untersucht worden.

Calciumcarbonat, $CaCO_3$. M.-G. 100,1.

Darstellung und Vorkommen. Das Calciumcarbonat kann künstlich aus Calciumoxyd und Kohlendioxyd dargestellt werden, jedoch nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit. Bei höheren Temperaturen kann die Bildung infolge seiner Dissoziation (siehe CaO) nur stattfinden, wenn der CO_2-Druck die Dissoziationsspannung übertrifft. Temperatur und Partialdruck des Kohlendioxyds sind natürlich auf die Bildungsgeschwindigkeit und die Ausbeute von Einfluß. Die Verhältnisse liegen hier wohl ähnlich wie bei der Bildung des Schwefeltrioxyds (siehe dieses), indem eine Temperatursteigerung zwar die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht, das schließliche Gleichgewicht aber zuungunsten der Verbindung verschiebt (Raoult[528]), Weinhold[529])). Ferner erhält man Calciumcarbonat seiner Schwerlöslichkeit wegen aus den Lösungen aller löslichen Calciumsalze mit löslichen Carbonaten.

Die künstliche Darstellung des kohlensauren Kalkes besitzt jedoch keine Bedeutung, da er in der Natur sehr verbreitet ist und in einer großen Anzahl von Modifikationen vorkommt. In schön ausgebildeten Kristallen bildet er den Kalkspat (Calcit) und den Aragonit, kristallinisch, in kleinen verwachsenen Kriställchen den Marmor, Kalkstein, Tropfstein, Kalksinter und Kreide. Ferner kommt er auch in der Gerüstsubstanz vieler organischer Wesen vor; Korallen, Muscheln, Austerschalen, Schneckengehäuse, Eierschalen bestehen fast ausschließlich aus kohlensaurem Kalk. Ein großer Teil der Gebirgsmassen (Koralleninseln, Kreidefelsen) ist daher im wesentlichen wahrscheinlich organischen Ursprungs.

Die Grundform des Kalkspats oder Calcits ist das hexagonale Rhomboeder, doch kommt er in vielen hemiëdrischen Formen vor. Sehr große farblose und durchsichtige Rhomboeder kommen in ausgezeichneter Reinheit in Island vor; sie heißen isländischer Doppelspat, weil sie die doppelte Brechung des Lichtes sehr deutlich zeigen. Sie finden vornehmlich Verwendung zur Herstellung optischer Instrumente, besonders der Nicolschen Prismen im Polarisationsapparat. Der Kalkspat ist mit Natriumnitrat isomorph und hat die Dichte 2,715 (Scheele[2])). Die Brechungsexponenten für die D-Linie sind im Mittel nach verschiedenen Autoren für den ordentlichen Strahl o = 1,65845, für den außerordentlichen Strahl e = 1,48644.[530]) Er repräsentiert die Stufe 3 der Härteskala.

Der Aragonit kommt in der Natur viel seltener vor als der Calcit. Er kristallisiert in rhombischen Säulen vom spez. Gew. 2,934 (Scheele[531])). Er ist selten rein, sondern meist mit dem isomorphen Strontiumcarbonat (Strontianit) vermengt.

Der Konchit ist nach Kelly[532]) eine dritte kristallinische Modifikation des $CaCO_3$, die sich hauptsächlich in den Schalen der Mollusken findet. Sie ist härter als Kalkspat und spez. schwerer (d = 2,86—2,87), ebenso wie dieser optisch einachsig, die Brechungsexponenten sind e = 1,53 und o = 1,66. Die Doppelbrechung also bedeutend niedriger als die des Kalkspats.

Marmor und Kalkstein bestehen aus undeutlichen verwachsenen Kalkspatkristallen. Ganz reiner Marmor ist schneeweiß (Carrara, Paros, Laas), der bunte ist hauptsächlich durch Eisenoxyde gefärbt. Der Marmor war wahrscheinlich früher unter hohem Druck geschmolzen und ist dann kristallinisch erstarrt (s. u.). Kalkstein ist stets verunreinigt und hat eine graue Farbe. Kalkstein, der viel Ton enthält, heißt Mergel. Die kristallinische Struktur der Kreide ist noch nicht festgestellt. Amorphes $CaCO_3$ entsteht bei raschem Ausfällen von Ca-Salzen mit Carbonaten.

Der kohlensaure Kalk ist einer der am längsten bekannten Fälle von Polymorphie, d. h. der Eigenschaft eines und desselben chemischen Individuums, in mehreren wohlausgebildeten Kristallformen aufzutreten. Früher hatte man allerdings angenommen, daß der Aragonit seine Kristallform nur der Beimengung von Strontiumcarbonat verdanke, das Auffinden völlig reinen Aragonits hatte jedoch diese Annahme widerlegt. Es entstand nun die Frage, ob Calcit und Aragonit monotrope oder enantiotrope Formen sind, d. h., ob eine von beiden unter allen Umständen die beständigere oder ob eine gegenseitige Umwandlung möglich sei und bei einer bestimmten Temperatur zwischen ihnen Gleichgewicht bestände, wie es z. B. bei den Kristallformen des Schwefels der Fall ist.

Die Form, in der das Calciumcarbonat durch Fällung entsteht, ist abhängig von der Konzentration der Lösungen, der Temperatur, der Fällungsgeschwindigkeit und der „Lösungsgenossen". Ausführliche Untersuchungen hierüber sind u. a. von G. Rose[533]), Vater[534]), Adler[535]), Stocks[536]) und Meigen[537]) angestellt worden. Bei Fällung in der Kälte entsteht amorphes Salz, das sich in Calcit umwandelt, in der Hitze aus verdünnten Lösungen Aragonit, der sich ebenfalls, doch unter Umständen sehr langsam in Calcit umwandelt (Adler). Die Resultate von Rose konnten von Vater bei Anwendung ganz reiner Reagenzien nicht bestätigt werden. Durch Erhitzen von Aragonit auf Rotglut entsteht ebenfalls Calcit, ebenso unter allen Umständen aus dem unter Druck geschmolzenen Carbonat und zwar in der Form von Marmor. Eine Umwandlung von Calcit in Aragonit ist nie beobachtet worden. Nach Le Chatelier[538]) wird bei der Umwandlung von Aragonit in Calcit eine Wärmemenge von 300 cal gebunden, während nach älteren, offenbar unrichtigen Angaben von Favre und Silbermann eine Entwicklung von 2000 cal stattfinden sollte. Dementsprechend müßte der Umwandlungspunkt, falls ein solcher überhaupt existiert, bei sehr tiefer Temperatur liegen. Foote[539]) hat die Frage nach der relativen Beständigkeit der beiden Formeln durch die Überlegung gelöst, daß die unbeständigere die größere Löslichkeit besitzen muß. Diese ließ sich erstens bestimmen durch die Untersuchung des Gleichgewichts zwischen Calciumcarbonat und Kaliumoxalat, gemäß der Gleichung

$$CaCO_3 + K_2C_2O_4 \rightleftarrows CaC_2O_4 + K_2CO_3.$$

Ist in dem einen Falle neben festem CaC_2O_4 Calcit, in dem anderen Aragonit als Bodenkörper vorhanden, so gelten nach Einstellung des Gleichgewichts die Gleichungen

$Ca^{\cdot\cdot} \cdot CO_3'' = k_1 \cdot (CaCO_3\text{-Calcit})$ $Ca^{\cdot\cdot} \cdot CO_3'' = k_2(CaCO_3\text{-Aragonit})$
$Ca^{\cdot\cdot} \cdot C_2O_4'' = K$ $Ca^{\cdot\cdot} \cdot C_2O_4'' = K,$
worin k_1 ($CaCO_3$-Calcit) und k_2($CaCO_3$-Arag.) die Löslichkeitsprodukte dieser beiden Formen bedeuten.

Die Division ergibt $\frac{CO_3''}{C_2O_4''} = \frac{k_1(CaCO_3\text{-Calcit})}{K}$ und entsprechend für den Aragonit $\frac{CO_3''}{C_2O_4''} = \frac{k_2\,(CaCO_3\text{-Arag.})}{K}$.

Das Verhältnis der CO_3''-Ionen zu den C_2O_4''-Ionen ist also in dem System größer, dessen $CaCO_3$-Modifikation das größere Löslichkeitsprodukt besitzt. Der Versuch zeigte, daß dies bei Aragonit der Fall ist, und zwar ergab sich für das Verhältnis

$$\frac{k_1(CaCO_3\text{-Arag.})}{k_2(CaCO_3\text{-Calcit})} \quad \text{bei } 25^0 = 1{,}35;\quad 49{,}7^0 = 1{,}35;\quad 59{,}0^0 = 1{,}24$$

Dasselbe Resultat ergaben die Untersuchungen von Meigen (l. c.) über die Ausfällung von Schwermetallcarbonaten durch Aragonit oder Calcit, ferner die Bestimmung der Leitfähigkeit durch Foote bei verschiedenen Temperaturen in Lösungen, die unter dem Partialdruck von CO_2 von einer Atmosphäre mit Calcit, resp. Aragonit gesättigt waren. Es ergab sich bei

t^0	$\frac{\text{l-Arag.}}{\text{l-Calc.}}$
8^0	1,47
25^0	1,130
41^0	1,124
48^0	1,115

Die Löslichkeit des Aragonits ist also immer größer als die des Calcits, doch scheint sich ihr Verhältnis mit steigender Temperatur der Einheit zu nähern, woraus man auf die Existenz eines Umwandlungspunktes oberhalb 50^0 schließen könnte. Dementsprechend läßt sich, im Gegensatz zur Beobachtung von Le Chatelier, nach der van't Hoffschen Gleichung die Entwicklung einer Wärmemenge von 300 cal bei der Umwandlung von Aragonit und Calcit berechnen. Da aber bei hohen Temperaturen zweifellos der Calcit die beständigere Form darstellt, so müßten zwischen 50^0 und Rotglut 2 Umwandlungspunkte liegen, was jedoch sehr unwahrscheinlich ist. Es läßt sich daher mit großer Wahrscheinlichkeit aussagen, daß bei Temperaturen über 0^0 Calcit immer die beständigere Form ist. Der natürliche Aragonit ist daher instabil; sein Vorkommen ist nur durch die außerordentliche Langsamkeit der Umwandlung ermöglicht. Dementsprechend werden auch häufig Pseudomorphosen von Aragonit in Calcit gefunden.

Der von Kelly (l. c.) entdeckte Konchit ist ebenfalls unbeständig und wandelt sich leicht in Calcit um. Vater[540]) glaubt noch eine vierte monosymmetrische oder asymmetrische Form entdeckt zu haben, die die Dichte 2,54 besitzen soll.

Beim Erhitzen spaltet sich $CaCO_3$ in CO_2 und CaO (s. d.).

Es kann daher nur unter Anwendung von CO_2-Druck unzersetzt geschmolzen werden (Hale[541]), Rose u. Siemens[542]), Le Chatelier[543])). Der Schmelzpunkt liegt unter dem des Goldes; die erstarrte Schmelze ist durchsichtig, die (Calcit-)Kristalle 0,1 mm lang. Nach Joannis[544]) gelingt das

Schmelzen und die hierdurch bewirkte Umwandlung in Marmor nur, wenn der Druck beträchtlich höher ist als der der Temperatur entsprechende Partialdruck des Kohlendioxyds. Doch gelingt sie nach Le Chatelier[545]) auch bei diesem Druck bei sehr raschem Erhitzen.

Beim Erhitzen mit anderen Elementen oder Verbindungen zeigt Calciumcarbonat infolge seiner Dissoziation die Reaktionen des Oxyds und des Kohlendioxyds. Die Bildungswärme des $CaCO_3$ aus den Elementen beträgt nach Thomsen 270 410 cal, aus CaO und CO_2 42 520 cal.

Die Löslichkeit des Calciumcarbonats in reinem Wasser ist sehr gering. Es lösen sich im Liter

bei 8,7°	10,04 mgr $CaCO_3$	(Holleman[546])).
„ 23,8°	12,5 „ „	„
„ 16°	13 „ „	(Schlösing[547])).
„ 18°	13 „ „	(Kohlrausch u. Rose[548])).
	15 „ Arag.	„ „
„ gewöhnl. Temp.	9,4 „ $CaCO_3$	(Ljubavin[549])).
„ 100°	11,3 „	(Fresenius[550])).(?)

Die Löslichkeit wird beträchtlich erhöht durch NH_4-Salze (Bertrand[551]), Drechsel[552])), jedoch nicht nennenswert durch K- und Na-Salze. Sehr erheblich ist die Löslichkeitserhöhung durch CO_2, wodurch sich Hydrocarbonat, das Anion HCO'_3, bildet. Nach Bodländer[553]) gelten in solchen Lösungen bei Anwesenheit von festem $CaCO_3$ als Bodenkörper (festes Bicarbonat ist nicht bekannt), die Gleichgewichtsgleichungen

$$[Ca^{\cdot\cdot}].[CO_3^{\cdot\cdot}] = K_1, \text{ ferner } [H_2CO_3.]\,[CO_3''.] = K_2\,[HCO_3']^2$$

und daraus $[Ca^{\cdot\cdot}]^3 = \frac{K_1}{4K_2}\,H_2CO_3 = \frac{K_1}{K_2'}\cdot[CO_2]$, wenn man die Konzentration der $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen $[Ca^{\cdot\cdot}] = 1/2\,[HCO_3']$ setzt. Dies ist berechtigt, da ja neben meßbaren Mengen von $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen nur äußerst wenig CO_3''-Ionen, also fast ausschließlich HCO_3'-Ionen in Lösung sein können. Unter Berücksichtigung des Dissoziationsgrades kann man daher aus dem Partialdruck der Kohlensäure $[CO_2]$ die Löslichkeit des Calciumcarbonats berechnen, und weiterhin aus ihren von Schloesing (l. c.) beobachteten Werten, da K_2' bekannt ist, umgekehrt die Größe K_1, das Löslichkeitsprodukt des Calciumcarbonats. Dieses ergibt sich zu $2{,}74 \cdot 10^{-9}$. Da die gesättigte Lösung in reinem H_2O ungefähr $1 \cdot 10^{-4}$ normal ist, so dürfte sie, falls der Wert des Löslichkeitsprodukts richtig ist, nur zu ca. 50 Proz. dissoziiert sein. Da die neutralen Lösungen jedoch hydrolytisch gespalten sind, so kommt diesem Wert keine Sicherheit zu.

Nach den Messungen von Schlösing beträgt die Löslichkeit von $CaCO_3$ in kohlensäurehaltigem Wasser bei 16°

Partialdruck CO_2 in Atm.	mg $CaCO_3$ im Liter	Äquiv. Ca im Liter
0,000504	74,6	$1{,}492 \cdot 10^{-3}$
0,000808	85,0	1,700 „
0,00333	137,2	2,744 „
0,01387	223,1	4,462 „
0,0282	296,5	5,930 „
0,0501	360	7,200 „
0,1422	533	10,66 „

Partialdruck CO_2 in Atm.	mg $CaCO_3$ im Liter	Äquiv. Ca im Liter
0,2538	663,4	13,27 „
0,4167	787,5	15,75 „
0,5533	885,5	17,71 „
0,7297	972	19,44 „
0,9841	1086	21,72 „

Auch Treadwell und Reuter[554]) haben die Löslichkeit von $CaCO_3$ in kohlensäurehaltigem Wasser bestimmt; sie finden jedoch fast doppelt so hohe Werte. Die Ursache ihres Fehlers beruht wahrscheinlich darin, daß in ihren Lösungen der Partialdruck des CO_2 beträchtlich größer war als in dem darüber befindlichen Gasraum, in dem sie ihn bestimmten. Sie gingen nämlich von einer unter Atmosphärendruck gesättigten Lösung aus und verdünnten allmählich den über der Lösung befindlichen Raum mit Luft, ohne die Lösung zu schütteln. Dementsprechend enthielt die Lösung auch in Berührung mit reiner Luft (vom Partialdruck $[CO_2] = 0$) noch merkliche Mengen CO_2 und äquivalente Mengen Ca (als Hydrocarbonat). Diese Lösung stellt jedoch zweifellos keinen Gleichgewichtszustand dar. Einen Unterschied zwischen der Löslichkeit von Calciumcarbonat und Hydrocarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser gibt es nicht, da, wie die Bodländersche Formel zeigt, die gelöste Menge Ca durch den CO_2-Druck eindeutig bestimmt ist. Die Löslichkeit des $CaCO_3$ in mit Kohlensäure unter Atmosphärendruck gesättigtem Wasser beträgt nach Treadwell und Reuter

bei 2,8⁰ 1,45 g im Liter
„ 13,2⁰ 1,30 „ „ „

Ältere Angaben über diese Zahl schwanken zwischen 0,7 und 3 g.[555])

In kohlensäurehaltiger 0,14-nNaCl-Lösung ist die Löslichkeit fast ebenso groß wie ohne NaCl.

Cameron und Seidell[556]) bestimmten die Löslichkeit von $CaCO_3$ in NaCl- und Na_2SO_4-Lösung in Berührung mit Luft, d. h. unter dem dieser entsprechenden geringen Partialdruck von CO_2. In reinem Wasser betrug sie bei 25⁰ 0,0013 Äquivalente. In Na_2SO_4-Lösung stieg sie kontinuierlich mit der Konzentration bis 0,0083 Äquivalenten in 1,8135-n-Lösung, in NaCl erreichte sie in ca. 1-n-Lösung ein Maximum von 0,0028 Äquivalenten. Mit dem Sulfation tritt also ein weit beträchtlicherer Umsatz zu undissoziiertem Salz ein als mit dem Chlorion. In Übereinstimmung hiermit fand Böttger die gesättigten Gipslösungen nur zu 50 Proz. dissoziiert (cf. $CaSO_4$).

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit von gesättigten $CaCO_3$-Lösungen beträgt nach Kohlrausch[557]) in reziproken Ohm

gefälltes $CaCO_3$		Kalkspat		Aragonit	
t	k	t	k	t	k
9,38⁰	$21,73 \cdot 10^{-6}$	2,03⁰	$15,28 \cdot 10^{-6}$	3,18⁰	$19,46 \cdot 10^{-6}$
17,38⁰	28,28 „	17,44⁰	26,67 „	17,60⁰	31,75 „
25,96⁰	36,83 „	34,8⁰	44,1 „	31,1⁰	47,0 „

Das Leitvermögen und die Löslichkeit des Kalkspats, als der beständigeren Form, ist immer die geringere. Treadwell und Reuter (l. c.) haben das molekulare Leitvermögen der neutralen Bicarbonatlösungen bei 18⁰ bestimmt; sie erhielten

v	μ
623	124,6
1246	134,7
2500	141,4
5000	156,1
10000	162,3
20000	179,9
40000	258,1.

Die Tatsache, daß sich dasselbe keinem konstanten Wert nähert, entspricht der fortschreitenden hydrolytischen Spaltung der Lösung.

$CaCO_3$ wird in jeder Form durch starke und schwache Säuren unter Entwicklung von CO_2 gelöst. Die Auflösungsgeschwindigkeit geht mit der Stärke der Säure parallel. In Gegenwart von absolutem Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton ist die Einwirkung, mit Ausnahme von HCl und HNO_3, äußerst langsam. Durch Zusatz von wenig Wasser wird sie merklich beschleunigt (Carette[558]), Vallée[559])).

Auch mit einer Lösung vom NH_4Cl setzt sich $CaCO_3$ bei längerem Stehen zu $CaCl_2$, CO_2 und NH_3 um (Cantora und Soguelia[560])). Diese Erscheinung ist theoretisch so zu deuten, daß das aus dem Chlorammonium hydrolytisch abgespaltene Ammoniak einen gewissen Dampfdruck besitzt und demzufolge entweicht. Die zurückbleibende freie Salzsäure löst das Calciumcarbonat auf. Aus demselben Grunde muß auch eine Lösung von NH_4HCO_3 bei wochenlangem Stehen im offenen Gefäß an diesem Salze verarmen.

Calciumcarbonat kann auch mit 5 Mol Kristallwasser auskristallisieren, doch ist der Existenzbereich dieser Verbindung nicht näher untersucht worden. Calciumsaccharat setzt sich an der Luft (mit deren Kohlensäure) in diese Kristalle um. Nach Roth[561]) fallen sie mit konzentrierter Na_2CO_3-Lösung aus einer Lösung aus, die je 1 Mol eines löslichen Ca- und Mg-Salzes enthält, jedoch nur unterhalb 18°. Pelouze[562]) erhielt sie aus allen Ca-Lösungen bei 0—2°. Auch in der Natur sind sie vereinzelt gefunden worden; hier sind sie wohl organischen Ursprungs. Die Kristalle dieses Pentahydrats gehören dem rhombischen System an und haben das spez. Gewicht 1,783. Bei mäßigem Erwärmen geben sie ihr Kristallwasser vollständig ab, beim Kochen mit absolutem Alkohol sollen sie sich nach Pelouze in Kristalle von der Zusammensetzung $CaCO_3 \cdot 3H_2O$ umsetzen.

Calciumsilicate finden sich in der Natur sehr häufig, jedoch nicht rein, sondern als Doppelsilicate besonders mit Kalium- 'und Aluminiumsilicaten. Reines Calciumsilicat kommt als Wollastonit $CaSiO_3$ in monoklinen Kristallen vor. Der künstliche Wollastonit, wie er z. B. von Lechartier[563]) und Gorgeu[564]) beim Zusammenschmelzen von Calciumoxyd, Calciumchlorid und Kieselsäure erhalten wurde, ist mit dem natürlichen nicht identisch, sondern eine allotrope Modifikation, da er nach Bourgeois[565]) und Doelter[566]) hexagonal kristallisiert. Natürlicher Wollastonit ist härter als künstlicher. Nach Oddo[567]) entsteht $CaSiO_3$ auch beim Zusammenschmelzen von CaO und SiO_2 im elektrischen Ofen. Auf nassem Wege, d. h. durch Umsetzung von Alkalisilicaten mit Ca-Salzen in Lösungen, ist nach Ammon und Lefort[568]) reines Calciumsilicat nicht zu erhalten, jedoch nach Jordis und Kanter[569]) beim andauernden Kochen von Kalkwasser mit Kieselsäure, falls die letztere mehr als 23 Proz. H_2O enthält (diese Menge entspricht der Formel H_2SiO_3), und nach Becquerel[570]) bei der Diffusion von Calciumacetat in Kaliumsilicat.

Der Schmelzpunkt des reinen Calciummetasilicats $CaSiO_3$ liegt nach Kultascheff[571]) über 1400°. Aus den Maximis der Schmelzpunktskurve eines Gemisches von $CaSiO_3$ und Na_2SiO_3 geht die Existenz der Verbindung $2Na_2SiO_3 \cdot 3CaSiO_3$ (Schmelzpunkt 1160°) hervor. Setzt man den Gemischen mehr als 7 Proz. Kieselsäure zu, so erstarren sie nicht mehr kristallinisch, sondern als Glas ohne festen Schmelzpunkt.

Kristallwasserhaltiges Calciumsilicat findet sich als Plombierit $CaSiO_3 \cdot H_2O$.

Saures Calciumsilicat als Okenit $CaSiO_3 \cdot H_2SiO_3 \cdot H_2O$.

Calciumsilicate, welche mehr Kieselsäure enthalten, als der einfachen Formel $CaSiO_3$ entspricht, sind von Held[572]) aus Wasserglaslösungen und Calciumverbindungen, von Landrin[573]) und Jordis und Kanter[574]) durch Behandeln von Kalkwasser mit Kieselsäure dargestellt worden, die weniger als 23 Proz. H_2O enthielt, ferner beim anhaltenden Kochen des normalen Silicats mit Wasser am Rückflußkühler. Da die entstehenden Verbindungen keine konstante Zusammensetzung halten, so erübrigt es sich, bestimmte Formeln für sie aufzustellen.

Calciumsilicate bilden wesentliche Bestandteile des Glases und des erhärteten Portlandzements. Die von Oddo (l. c.) dargestellten Salze erhärten jedoch mit Wasser nicht.

Calciumborate finden sich in der Natur als Rhoelizit (Rose[575])) und Bechilith (Bechi[576])) in alten Lagunenkratern Toskanas.

Die Darstellung der Calciumborate gelingt sowohl auf feuchtem Wege durch Fällen von Calciumsalzen mit Alkaliboraten wie durch Schmelzen von CaO mit Borsäure.

Nach der ersten Methode erhält man das normale Metaborat $Ca(BO_2)_2$ aus Calciumchlorid- und Natriummetaboratlösung; es ist schwer löslich in Wasser und Alkalichloridlösungen, löslich dagegen in Ammoniumsalzlösungen und warmen Mineralsäuren. Da auch Essigsäure viel stärker als Borsäure ist, so muß auch sie eine erhebliche Lösungskraft besitzen. Wahrscheinlich rührt die widersprechende Literaturangabe (Ditte[577])) von der Langsamkeit der Auflösung her.

Beim Kochen von Calciumhydroxyd und -carbonat mit Borsäurelösungen erhielten Laurent[578]) und Popp[579]) hydratisierte Pyroborate, nämlich $CaB_8O_{13} \cdot 9H_2O$, $CaB_6O_{10} \cdot 4H_2O$ und $CaB_4O_7 \cdot 8H_2O$. Die Schmelze dieser Salze erstarren nach Tissier[580]) nicht kristallinisch, sondern glasig. Aus einer Lösung von Borax kann man nur mit Calciumhydroxyd, nicht aber mit -carbonat einen Niederschlag von Calciumborat erhalten. Daraus folgt, daß das Löslichkeitsprodukt desselben größer als das des -carbonats, aber kleiner als das des Hydroxyds ist. Aus Calciumnitrat erhielt Tünnermann[581]) mit Borax einen Niederschlag, der ungefähr die Zusammensetzung $CaB_4O_7H_2O$ hatte. Nach G. Rose[582]), Kraut[583]) und Lecanu[584]) geben Calciumchloridlösungen mit Borax je nach den Versuchsbedingungen, Temperatur und Konzentrationen Niederschläge von sehr verschiedener Zusammensetzung, deren Stabilität und Existenzbedingungen noch nicht näher untersucht sind.

Durch Zusammenschmelzen von CaO und B_2O_3 erhielt Ditte (l. c.) Verbindungen der Formel $CaO \cdot 2B_2O_3$, $2CaO \cdot 3B_2O_3$, $CaO \cdot B_2O_3$ und $3CaO \cdot 2B_2O_3$. Aus geschmolzenen Alkalichloriden lassen sich diese Verbindungen umkristallisieren und z. T. in großer Reinheit darstellen. Ähnliche Resultate erhielt Benedikt[585]), während Le Chatelier[586]) einzelne der Ditteschen

Verbindungen als Gemenge ansprach. Ouvrard[587]) erhielt das Orthoborat durch Auflösen von CaO in einem geschmolzenen Gemisch von HF und B_2O_3.

Guertler[588]) hat die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen von CaO und B_2O_3 durch Bestimmung der Schmelzpunkte und der Abkühlungskurven verschieden zusammengesetzter Gemische festgestellt. Er erhielt 3 Maxima der Schmelzpunktskurve, entsprechend den Salzen $CaO \cdot 2B_2O_3$, $CaO \cdot B_2O_3$ und $2CaO \cdot B_2O_3$; für die Existenz des Ditteschen $2CaO \cdot 3B_2O_3$ fand er keinen Anhaltspunkt.

Calciummetaborat kommt scheinbar in zwei polymorphen Modifikationen vor, da es von Benedikt und Ditte in langen feinen Nadeln, nach dem Umkristallisieren von letzterem dagegen in flachen Prismen erhalten wurde. Beim Eingießen der Schmelze in Wasser erstarrt es nach Guertler amorph. Das Pyroborat bildet nach diesem eine fein kristallinische, marmorartige Masse.

Da die Schmelzpunktsmaxima der CaO-B_2O_3-Gemische, wie die Kurven Guertlers zeigen, sehr flach sind, so scheinen in der Schmelze Dissoziationsgleichgewichte zu bestehen.

Calciumformiat, $Ca(HCO_2)_2$, wird durch Neutralisation von Ameisensäure mit Calciumhydroxyd oder -carbonat dargestellt. Es bildet wasserfreie rhombische Kristalle vom spez. Gewicht 2,015 (Heußer[589]), Plathan[590]), Schröder[591])). In Alkohol ist es schwer löslich, seine Löslichkeit in Wasser ist von Plathan, Krasnicki[592]), Stanley[593]) und Lumsden[594]) bestimmt worden. Nach letzterem lösen sich in 100 g H_2O

t =	$0,8^0$	$15,5^0$	$26,3^0$	$39,7^0$	$56,6^0$	76^0	$80,5^0$
$g\,Ca(CHO_2)_2$	16,3	16,7	17,1	17,4	17,7	18,0	18,1.

Die Gefrierpunkte von Calciumformiatlösungen sind von Calame[595]) bestimmt worden:

Mol in 1000 g H_2O	t^0	$i = \frac{dt}{c \cdot 1,86}$
0,512	— 2,205	2,32
0,253	— 1,142	2,43
0,125	— 05,95	2,56
0,063	— 0,316	2,70.

Calciumformiat ist also weitgehend dissoziiert.

Das Refraktionsäquivalent für die A-Linie beträgt nach Kannonikow[596])

$$R\alpha = 34{,}71 \quad RA = 33{,}35.$$

Calciumacetat, $Ca(C_2H_3O_2)_2$, kristallisiert aus heißen Lösungen in kleinen dünnen Nadeln mit 1 Mol. H_2O, in der Kälte mit 2 Mol. H_2O. Es ist in Alkohol schwer, in Wasser leicht löslich. Die Löslichkeitskurve weist am Umwandlungspunkt der beiden Hydrate einen Knick auf, und zwar bei 84^0 (Lumsden[597])). Nach diesem lösen sich in 100 g H_2O wasserfreies Salz bei

0^0	37,40 g	60^0	32,70
10^0	35,98 „	70^0	32,98
20^0	34,73 „	80^0	33,50
30^0	33,82 „	84^0	33,80
40^0	33,22 „	85^0	32,85
		90^0	31,01
50^0	32,32 „	100^0	29,65.

Krasnicki[598]) hatte die Löslichkeitskurve nur bis 80° verfolgt und daher keinen Knick beobachtet.

Die Dichte von Calciumacetatlösungen beträgt nach Franz[599]) bei 17,5°

% $Ca(C_2H_3O_2)_2$	5	10	15	20	25	30
d	1,033	1,049	1,067	1,087	1,113	1,143.

Die Gefrierpunktserniedrigungen sind von Calame[595]) gemessen worden.

Mol in 100 g H_2O	dt°	$i = \frac{dt}{c \cdot 1,86}$	i ber.
0,503	2,320	2,48	1,66
0,250	1,145	2,46	1,88
0,125	0,585	2,52	2,18
0,063	0,315	2,68	2,38.

Die in der letzten Spalte aufgeführten Werte sind aus den Leitfähigkeitsbestimmungen von Mac Gregory[600]) berechnet worden. Aus diesen ergaben sich nämlich nach Kohlrausch und Holborn[601]) folgende Werte für das Äquivalentleitvermögen Λ bei 18° in reziproken Ohm

c	Λ	c	Λ
0,0001	82,3	0,03	64,8
0,0002	81,7	0,05	60,3
0,0005	80,7	0,1	54,0
0,001	79,6	0,2	46,9
0,002	78,2	0,3	42,4
0,005	75,0	0,5	36,3
0,01	71,9	1,0	26,3
0,02	67,9		

Die aus den Leitfähigkeiten berechneten Werte für i sind durchweg viel kleiner als die nach der osmotischen Methode gefundenen. Die Ursache dieser Differenz ist unbekannt; sie kann nicht durch das Auftreten einer stufenweisen Dissoziation gemäß der Gleichung

$$Ca(C_2H_3O_2) = CaC_2H_3O_2^{\cdot} + C_2H_3O_2'$$

erklärt werden, da diese Annahme im Gegenteil den aus den Leitfähigkeiten berechneten Dissoziationsgrad zu groß erscheinen lassen würde.

Calciumacetat bildet mit Essigsäure und Calciumnitrat kristallisierte Doppelverbindungen. Ein saures amorphes Acetat

$$Ca(C_2H_3O_2)C_2H_4O_2$$

entsteht beim Behandeln von festem Kalk mit konzentrierter Essigsäure (Colson[602])).

Calciumoxalat, CaC_2O_4, kristallisiert aus sehr verdünnten Lösungen in der Kälte mit 3 Mol H_2O, bei Zimmertemperatur immer mit 1 Mol H_2O, in monoklinen Kristallen. Ihre Dichte beträgt nach Schröder[603]) 2,200. Das Kristallwasser wird erst bei 200° vollständig abgespalten; beim Glühen zerfällt das Salz glatt in Calciumcarbonat und Kohlenoxyd. Es ist in Wasser sehr schwer löslich und dient daher zur quantitativen Bestimmung des Calciums. Seine Löslichkeit wurde von Kohlrausch und Rose[604])[53]) aus dem elektrischen Leitvermögen der gesättigten Lösung bestimmt. Dieses beträgt in reziproken Ohm bei

t =	9,32°	17,35°	26,30°
$\varkappa \cdot 10^6$ =	7,01	9,50	13,18.

Die Aufhebung der Übersättigung geht sehr langsam vor sich. Die Löslichkeit berechnet sich daraus zu 0,0056 g = 0,043 Millimol im Liter. Dieser Wert ist viel geringer als der (siehe unten) von Herz und Muhs gefundene. Auch in verdünnter Essigsäure ist die Löslichkeit entsprechend der größeren Stärke der Oxalsäure gegenüber der Essigsäure sehr gering. In konzentrierter beträgt sie nach Herz und Muhs[605]) bei 26—27°

in Wasser	0,034 g	$CaC_2O_4 \cdot H_2O$
in 0,58 n-Essigsäure	0,096 „	„ „
in 2,89 „ „	0,116 „	„ „
in 5,79 „ „	0,128 „	„ „

In 16,25 n Essigsäure scheint sich eine kolloidale Lösung zu bilden.

Auch in Lösungen von Magnesium- und Zinkchlorid ist die Löslichkeit größer als in reinem Wasser, wahrscheinlich infolge der Bildung komplexer Oxalate. Daß sich solche auch mit Calciumchlorid bilden, wird durch die Existenz folgender fester kristallisierter Verbindungen bewiesen (Fritzsche[606])):

$$CaC_2O_4 \cdot CaCl_2 \cdot 7H_2O,$$
$$3CaC_2O_4 \cdot CaCl_2 \cdot 8H_2O,$$
$$2CaC_2O_4 \cdot CaCl_2 \cdot 24\,H_2O\ (?).$$

Calciumtartrat, $CaC_4H_4O_6$, kristallisiert in rhombischen Kristallen mit 4 Mol. H_2O.[607]) In der Natur kommt es in Weintrauben vor, ferner entsteht es beim Gipsen des Mostes. Es ist in Wasser schwer löslich, löslicher in Essigsäure infolge der Bildung von Hydrotartrat. Nach Herz und Muhs[608]) lösen sich bei 26—27° pro 1000 ccm

in Wasser	0,435 g
„ 0,57 n-Essigsäure	2,164 „
„ 1,425 „ „	3,273 „
„ 2,85 „ „	3,940 „
„ 3,80 „ „	4,089 „
„ 5,70 „ „	3,689 „
„ 10,09 „ „	2,321 „
„ 16,51 „ „	0,674 „

Die gelöste Menge bedeuten g Salz, welche bei 70° getrocknet sind. Welcher Kristallwassergehalt denselben entspricht, wird von den Verff. nicht angegeben.

Die Löslichkeit des Calciumtartrats ist in kalter Natron- und Kalilauge größer als in Wasser, doch fällt es beim Kochen aus diesen Lösungen aus.

Von komplexen Verbindungen des Calciums mit organischen Basen ist nur eine Pyridinverbindung bekannt. Nach Lang[609]) nimmt wasserfreies Chlorcalcium 3 Mol Pyridin unter heftiger Wärmeentwickelung auf und zerfällt hierbei in ein weißes lockeres Pulver. Die Analyse desselben ergab:

Cl	gef.	22,1	statt ber.	20,4	Proz.
Pyr.	„	66,3	„ „	68,1	„

Literatur.

1) Gilb. Ann. **32**, 369 (1808).
2) Journ. prakt. Chem. **19**, 249 (1840); **22**, 383, 1841. [107 (1855).
3) Pogg. Ann. **91**, 623 (1854); Ann. d. Chem. u. Pharm. **93**, 277 (1855); **94**,
4) Ann. d. Chem. **183**, 367 (1876).
5) C. r. de l'Acad. des sciences **126**, 1753, 1898.
6) Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 757, 1902.
7) Ber. d. dtsch. chem. Ges. **35**, 3612, 1902.
8) Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 861, 1902.
9) D. R.-P. 144777.
10) Siehe Rathenau, Z. f. Elektrochemie **10**, 508, 1904.
11) Journ. Amer. Chem. Soc. **1903**, 873.
12) Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 938, 1902.
13) Elektrochem. Ind. **1**, 417, 1903.
14) Ann. d. Chem. u. Pharm. **108**, 20, 1858.
15) Chem. News **9**, 940, 1864.
16) Ann. d. Chim. u. Pharm. **108**, 128; C. r. **47**, 575, 1858.
17) Ann. d. Chim. u. Pharm. **111**, 104, 1859; **115**, 355, 1860; C. r. **48**, 440; **50**, 547.
18) Ber. d. dtsch. chem. Ges. **23**, 122 (1890).
19) C. r. **127**, 584, 1898.
19a) Ber. d. dtsch. chem. Ges. **37**, 4733, 1904.
20) Journ. f. prakt. Chem. [2], **31**, 321, 1885.
21) Ostwald, Grundlinien 1900, 519.
22) Ztschr. physik. Chem. **40**, 689, 1902.
23) Metallurgie, **1**, 20, 1904.
24) Zeitschr. f. physik. Chem. **42**, 581, 1903.
25) Journ. Chem. Soc. **81**, 456, 1902; Ztschr. physik. Chem. **40**, 751, 1902.
26) Sitz.-Ber. Berl. Akad. d. Wiss. **1904**, 1215.
27) Ztschr. f. angew. Chem. 1904, 769.
28) Titriermethoden 1896, 238.
29) Ztschr. f. anorgan. Chem. **29**, 145, 1902.
30) Arch. d. Pharm. **242**, 450, 1904.
31) Z. analyt. Chem. **43**, 205, 1904.
32) l. c. (28) p. 575.
33) C. r. de l'Acad. des sciences **137**, 258, 1903.
34) Ztschr. f. anal. Chem. **32**, 189, 1893.
35) Journ. Soc. Chem. Ind. **16**, 113.
36) Bull. Soc. Chim. [3] **13**, 678, 1895.
37) Z. f. anorgan. Chem. **38**, 198, 1904.
38) Math. Naturw. Ber. Ungarn **14**, 180, 1898. [de la soc. chim. [3] **21**, 876.
39) C. r. de l'Acad. des sciences **127**, 29, 1898; Ann. chim. phys. [7] **18**, 289; Bull.
40) C. r. de l'Acad. des sciences **134**, 1108, 1902.
41) C. r. de l'Acad. des sciences **127**, 497, 1898.
42) Kenngott, Sitz.-Ber. d. Wien. Akad. **10**, 295, 1853.
43) Lieb. Ann. Suppl. III, **1**, 289, 1867.
44) Pogg. Ann. **53**, 60, 243, 1841.
45) Ann. d. Chim. [6] **3**, 5, 1884.
46) Vgl. Landolt-Börnstein, Physik.-Chem. Tabellen.

47) J. pr. Chem. [2] **7**, 63, 1873.
48) Atti R. Accad. dei Linc. [5] **12**, II, 420, 1903.
49) Kristall. Fluorverb. Göttingen 1863, 15.
50) C. r. de l'Acad. des sciences **137**, 1251, 1903.
51) Ber. d. dtsch. chem. Ges. **35**, 3616, 1902; **36**, 2352, 1903.
52) Ann. chim. phys. [3] **47**, 17, 1856.
53) Ztschr. f. physik. Chem. **12**, 234, 1893; **50**, 356, 1904.
54) Jahr.-Ber. 1849, 611.
55) Ann. d. chim. et de phys. [6] **3**, 5, 1884.
56) C. r. de l'Acad. des sciences **126**, 1753, 1898.
57) Rech. **2**, 143.
58) Pogg. Ann. **112**, 612, 1861.
59) Pogg. Ann. **110**, 162, 1860.
60) C. r. de l'Acad. d. sc. **70**, 684, 1870.
61) Wien. Sitzungsber. **72**, 667, 1875.
62) Ztschr. f. physik. Ch. **4**, 31, 1889.
63) Ann. d. Pharm. **29**, 31.
64) C. r. de l'Acad. d. Sc. **92**, 242, 1881.
65) C. r. de l'Acad. d. Sc. **98**, 1158, 1884.
66) Jahresber. d. Chem. 1847/48.
67) Jahresber. d. Chem. 1855.
68) Journ. Chem. Soc. **45** 409, 1884.
69) l. c.
70) C. r. de l'Acad. d. Sciences **108**, 565, 801, 1889.
71) C. r. de l'Acad. d. Sciences **108**, 744, 1889.
72) Zeitschr. f. physik. Chem. **39**, 453, 1902.
73) Constants of nature, Washington 1888.
74) Dichtigkeitsmessungen, Heidelberg 1873.
75) Lieb. Ann. d. Chem. **174**, 249, 1874.
76) Journ. Chem. Soc. **33**, 273, 1878.
77) Ber. d. dtsch. Chem. Ges. **35**, 3616, 1902.
78) Wied. Ann. **55**, 95, 1895.
79) Pogg. Ann. **138**, 141, 1869.
80) Journ. prakt. Chem. **83**, 485, 1861.
81) Thermochemische Untersuchungen Bd. III, 506, 1883.
82) Ber. d. dtsch. chem. Ges. **27**, 67, 1894.
83) l. c.
84) Pogg. Ann. **99**, 435.
85) Scheik. Verhandel., Rotterdam 1864, 105; vgl. Gmelin-Kraut **2**, I, 397, 1886.
86) Ann. Chim. Phys. [3] **8**, 468, 1843.
87) C. r. de l'Acad. des Sciences **98**, 1433, 1884; Ann. d. chim. **712**, 503, 1894.
88) C. r. de l'Acad. des Sciences **92**, 242, 1881.
89) Ann. d. Chem. u. Pharm. **110**, 71, 1859.
90) Pogg. Ann. **99**, 444, 1857; **103**, 65, 1858; **105**, 360, 1858.
91) Z. f. anal. Chem. **8**, 283, 1869.
92) Wied. Ann. **6**, 38, 1879.
93) Z. f. physik. Chem. **3**, 425, 1888.
94) Z. f. physik. Chem. **16**, 667, 1895.
95) Ber. d. dtsch. Chem. Ges. **27**, 1379, 1894.
96) C. r. de l'Acad. des Sciences **92**, 1158, 1881.
97) C. r. de l'Acad. des Sciences **134**, 1206, 1902.
98) Zeitschr. f. physik. Chemie **21**, 545, 1896.
99) Wied. Ann. **27**, 624.
100) Pogg. Ann. **103**, 529, 1858; **110**, 564, 1860.
101) Wied. Ann. **24**, 523, 1885; Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 42, 1888.
102) Wied. Ann. **31**, 145, 1887.
103) Wied. Ann. **62**, 616, 1897.
104) Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 185, 1902.
105) Zeitschr. f. analyt. Chemie **26**, 413, 1887.
106) Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 272, 1893.

107) Ann. chem. phys. [4] **25**, 502, 1872.
108) cf. Fig. 1.
109) Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 1590; **26**, 2766, 1893.
110) Ztschr. f. physik. Chem. **2**, 490, 1888.
111) Amer. Chem. Journ. **23**, 89, 1900. — Ztschr. phys. Chem. **46**, 244.
112) Wied. Ann. **60**, 523, 1897.
113) Ztschr. f. physik. Chem. **5**, 30, 1890.
114) Arch. Musée Teyler **2**, 153, 1889; C. Landolt-Börnstein, 2. Aufl., S. 441.
115) Journ. Chem. Soc. **59**, 590, 1891.
116) Arch. néerl. [2], **5**, 202, 1900.
117) Z. physik. Chem. **49**, 385, 1904.
118) Pogg. Ann. [2], **30**, 545, 1867.
119) Kohlrausch u. Holborn, Leitverm. d. Elektrolyse. 1898, S. 145.
120) Wied. Ann. **51**, 126, 1894.
121) Amer. Chem. Journ. **23**, 89, 1900.
122) Z. physik. Chem. **49**, 385, 1904.
123) Pogg. Ann. **108**, 1, 1856.
124) Pogg. Ann. **103**, 474, 1858.
125) Wied. Ann. **46**, 29, 1892; Ztschr. f. physik. Chem. **27**, 1, 1898, **28**, 439.
126) Ztschr. f. physik. Chem. **40**, 689, 1902.
127) Ztschr. f. physik. Chem. **40**, 742, 1902.
128) Journ. Chem. Soc. **81**, 456, 1902.
129) Ztschr. f. Elektrochemie **9**, 171, 1903.
130) Ztschr. f. Elektrochemie **1**, 480, 1893/94; **5**, 1, 1898/99.
131) Ztschr. f. Elektrochemie **4**, 464, 1897/98.
132) J. Soc. Chem. Ind. **19**, 977, 1900.
133) Borchers u. Stockem, Ztschr. f. Elektrochem. **8**, 757, 1902.
134) Ber. Wien. Akad. [2], **83**, 333.
135) Diss. Halle 1894.
136) Diss. Halle 1892; Wied. Ann. **52**, 328, 1894.
137) Ztschr. f. physik. Chem. **14**, 272, 1894.
138) Schweigg. Journ. **29**, 155.
139) C. r. de l'Acad. des sciences **91**, 576, 1880.
140) C. r. de l'Acad. des sciences **92**, 1452; Ann. de chim. et d. phys. [6], **3**, 66, 1884.
141) Ztschr. f. anorg. Chem. **3**, 34, 1893.
142) Chem. News **30**, 280.
143) Dingl. Polyt. Journ. 1880, **237**, 63.
144) Ann. d. chim. [6], **3**, 126.
145) C. r. de l'Acad. des sciences **119**, 371, 1894.
146) Arch. d. Pharm. [2], **131**, 216.
147) Ann. der Chem. u. Pharm. **128**, 237, 1863.
148) Ann. der Chem. u. Pharm. **121**, 225, 1862.
149) Zeitschr. f. Chem. 1863, 291.
150) Atomgewichte 160.
151) Journ. Chem. Soc. **29**, 489, 1876; **33**, 273, 1878.
152) Ber. d. d. Chem. Ges. **35**, 3616, 1902; **36**, 2357, 1903.
153) Journ. Chem. Soc. **37**, 125, 1880.
154) Beziehungen zwischen Dichte u. Zusammensetzung. Leipzig 1860.
155) Journ. russ. phys. Chem Ges. 1896/97, 460.
156) Pogg. Ann. **103**, 65, 1858.
157) Ann. d. phys. et de chim. [7], **2**, 535, 1894.
158) Zeitschr. f. analyt. Chem. **8**, 285, 1869.
159) Journ. of. Chem. Soc. **59**, 589, 1891.
160) C. r. de l'Acad. des sciences **134**, 1208, 1902.
161) Wied. Ann. **24**, 527, 1883.
162) Ref. Ztschr. f. phys. Chem. **2**, 45, 1888.
163) Amer. Chem. Journ. **23**, 89, 1900.
164) W. Biltz, Zeitschr. f. physik. Chem. **40**, 185, 1902.
165) Z. physik. Chem. **49**, 385, 1904.
166) Z. f. Elektrochem. **6**, 149, 173, 1879.

167) Journ. de phys. [6], **1**, 301, 1895.
168) C. r. d. l'Acad. des sciences **79**, 37; **122**, 812, 1896.
169) Ann. d. chim. et de phys. [3] **54**, 363, 1858.
170) Gilberts Ann. **49**, 237, 1815.
171) Journ. Chem. Soc. **33**, 273, 1878; **37**, 125, 1880.
172) Ber. d. dtsch. chem. Ges. **35**, 3616, 1902; **36**, 2357.
173) C. r. de l'Acad. des sciences **122**, 86, 1896.
174) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1896|97, 460.
175) Pogg. Ann. **103**, 65, 1858.
176) Ann. de chim. et de phys. **7** [2], 535, 1894.
177) Ztschr. f. anal. Chem. **8**, 285, 1869, nach Vers. v. Kremers, Pogg. Ann. **111**, 65, 1860.
178) C. r. de l'Acad. des sciences **134**, 1208, 1902.
178a) Ztschr. phys. Chem. **49**, 385, 1904.
179) l. c.
180) Zeitschr. f. anorgan. Chem. **30**, 113, 1902.
181) Journ. f. prakt. Chem. **68**, 257, 1856.
182) Ann. d. chim. et de phys. [5] **26**, 496.
183) Journ. f. prakt. Chem. [2] **16**, 205, 1877.
184) Journ. f. prakt. Chem. [2] **18**, 425, 1878.
185) C. r. de l'Acad. des sciences **102**, 1243, 1886.
186) Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzuck.-Ind. 1897, 881.
187) C. r. de l'Acad. des sciences **138**, 1496, 1904.
188) Pogg. Ann. Jubelband 1874, 452.
189) C. r. de l'Acad. des sciences **134**, 136, 1902.
190) Phil. Mag. **14**, 238, 1803; Ann. de Chim. **45**, 113, 1803.
191) C. r. de l'Acad. des sciences **132**, 1117, 1901.
192) Ann. de chim. et de phys. [7] **4**, 136, 1895.
193) Wied. Ann. **2**, 466, 1877; **4**, 277, 1878; Ztschr. f. anorg. Chem. **10**, 415, 1895.
194) C. r. de l'Acad. des sciences **138**, 1602, 1904.
195) C. r. de l'Acad. des sciences **128**, 939, 1899.
196) Proceed. Roy. Soc. **32**, 208, 1881.
197) Journ. Chem. Soc. **63**, 821; **65**, 1; Chem. News **67**, 238, 1893; **68**, 266; **71**, 450, 1895.
198) C. r. de l'Acad. des sciences **128**, 384, 1899.
199) Bull. de la société de l'Encouragement etc. 1890.
200) Ztschr. f. anorg. Chem. **21**, 28, 1899.
201) Rend. della Accad. Linc. [5] I, 361, 1896.
202) Ztschr. d. Ver. f. Rübenzuck.-Ind. 820, 1897.
203) C. r. de l'Acad. des sciences **102**, 1243, 1886.
204) Ann. de chim. et de phys. [3] **21**, 415, 1847.
205) Ber. d. Berl. Akad. d. Wiss. 582, 1860.
206) l. c. (202) 817.
207) Chem. Ztg. **22**, 38, 1898.
208) C. r. de l'Acad. des sciences **86**, 333, 1878.
209) Pharm. Journ. a. Transact. [3] **14**, 505.
210) l. c.
211) Journ. of Soc. Chem. Ind. **20**, 223, 1901.
212) Rep. Pharm. **1**, 182.
213) Bull. soc. chim. [3] **29**, 936, 1903.
214) Bull. de la soc. chim. [2] **24**, 102, 1875.
215) Journ. of Soc. Chem. Ind. **16**, 417, 1897.
216) Bull. de la soc. chim. [3] **21**, 773, 1899.
217) Ann. de chim. et de phys. [3] **54**, 383, 1858; Ann. d. Chem. u. Pharm. **80**, 342, 1851.
218) Ann. de chim. et de phys. [4] **6**, 203, 1865.
219) Bull. de la soc. chim. [2] **17**, 155, 1872.
220) Ann. de chim. et de phys. [3] **46**, 173, 1856.
221) Journ. f. prakt. Chem. **33**, 352, 1886, umgerechnet aus den Originalzahlen nach (119).
222) Zeitschr. f. analyt. Chem. 22, 1872.
223) Ann. de chim. et de phys. **8**, 313.
224) Journ. of Chem. Soc. [2] **11**, 808, 1873.
225) Ann. de Chem. **192**, 257, 1878.

226) C. r. de l'Acad. des sciences **130**, 1250, 1308, 1388, 1900.
227) Arch. d. Pharm. **240**, 437, 1902.
228) D.R.P. 128617, 132706 v. 1902.
229) Schweigg. Journ. **34**, 12.
230) Ann. chim. phys. [3] **22**, 244, 1848.
231) Pogg. Ann. **133**, 228, 1868.
232) Bull. d. l. soc. chim. [2] **1**, 346, 1864.
233) Ann. chim. phys. [4] **1**, 412, 1864.
234) Pogg. Ann. **112**, 194, 1861.
235) Ann. de Chem. **67**, 95, 1848.
236) Pogg. Ann. **82**, 135, 1851.
237) Ber. d. dtsch. chem. Ges. **7**, 1295, 1874.
238) Ann. chim. phys. **22**, 233; **24**, 275, 1823.
239) Vgl. Dammer, Hdbch d. techn. Chem. **1**, 389, 1895.
240) Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**, 441, 1902; **22**, 133, 1903. cf. auch Lenard und Klatt, Ann. d. Phys. [4] **15**, 225, 1904.
241) Ann. chim. phys. **42**, 19, 1829.
242) C. r. de l'Acad. des sciences **127**, 408, 1898.
243) Centralbl. f. Mineral., Geol. u. Palaeontologie 1900, 178.
244) Ann. chim. phys. [4] **7**, 126, 1866.
245) Ann. chim. phys. [4] **16**, 202, 1869.
246) Ann. chim. phys. [5] **22**, 5, 1881.
247) C. r. de l'Acad. des sciences **62**, 108, 1866.
248) Journ. of Chem. Soc. **45**, 270, 1884.
249) D.R.P. 28067.
250) Chem. News **49**, 258, 1884.
251) Ann. chim. phys. **14**, 353.
252) Pogg. Ann. **117**, 77, 1862.
253) Schweigg. Journ. **16**, 397.
254) Schweigg. Journ. **22**, 43.
255) Pogg. Ann. **55**, 433.
256) Pogg. Ann. **135**, 658, 1868.
257) C. r. de l'Acad. des sciences **102**, 1469, 1886.
258) Ann. d. chim. et de phys. [6] **29**, 215, 1893.
259) C. r. de l'Acad. des sciences **127**, 497, 1898; Bull. d. l. soc. chim. [3] **21**, 881.
260) C. r. de l'Acad. des sciences **127**, 685, 1898.
261) Zeitschr. anorg. Chem. **35**, 93, 1903.
262) C. r. de l'Acad. des sciences **133**, 715, 771, 1902.
263) Ann. d. chim. et de phys. **14**, 12, 1845.
264) C. r. de l'Acad. des sciences **128**, 787, 1899.
265) C. r. de l'Acad. des sciences **128**, 883, 1899.
266) C. r. de l'Acad. des sciences **127**, 584, 1898.
267) C. r. de l'Acad. des sciences **128**, 95, 1899. — Ann. de chim. et de phys. [7] [**25**, 470, 1902.
268) Lieb. Ann. **23**, 144, 1836.
269) Ann. d. Chem. u. Pharm. **125**, 120, 1863.
270) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 120, 1890.
271) Elektrometallurgie, Braunschweig 1896. 2. Aufl. 84.
272) C. r. de l'Acad. des sciences **118**, 501, 1894.
273) C. r. de l'Acad. des sciences **126**, 302, 1898; **127**, 917; **134**, 136, 1902; Bull. d. l. [soc. chim. [3] **21**, 921.
274) Ztschr. f. Elektrochem. **8**, 397, 1902.
275) Proc. of the Chem. Soc. **118**, 15, 1893.
276) D.R.P. 105631.
277) Zeitschr. f. Elektrochem. **8**, 349, 1902.
278) cf. Liebetanz, Calciumcarbid, Leipzig 1898; ferner Danneel, Handb. der Elektroch. 229 und Wangemann, Chem. Ind. **27**, 203ff., 1904.
279) C. r. de l'Acad. des sciences **138**, 243, 1904.
280) Ibid. **138**, 1194.
281) Ibid. **138**, 904.
282) C. r. de l'Acad. des sciences **120**, 682, 1895.
283) Zeitschr. f. anorg. Chem. **31**, 136, 1902.

284) Bredig u. Usoff, Zeitschr. f. Elektrochem. **3**, 116, 1896.
285) Bull. d. l. soc. chim. **19**, 870, 1898.
286) Chem. News **75**, 2, 1897.
287) Acetylen **2**, 312, 1899.
288) Chem. Ztg. 1901, 1013; Zeitschr. f. Elektrochem. **8**, 772, 795, 939, 1902.
289) Chem. Ztg. 1903, 1060; Zeitschr f. Elektrochem. **7**, 541 ff., 1901; **8**, 781.
290) Gaz. Chim. Ital. **29**, 509, 1899.
291) C. r. de l'Acad. des sciences **130**, 1026, 1899.
292) Zeitschr. f. Elektrochem. **8**, 833, 1902.
293) Zeitschr. f. Elektrochem. **9**, 699, 1903.
294) Erlwein, Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, 533; Frank ibid. 536, 659; Rothe [ibid. 658.
295) Zeitschr. f. angew. Chem. **15**, 543, 1902.
296) C. r. de l'Acad. des sciences **118**, 501, 1899.
297) Ann d. Chem. **125**, 255; **127**, 257, 1863.
298) Bull. Soc. chim. [3] **17**, 793, 1897.
299) Amer. Chem. Journ. **18**, 319, 1896.
300) C. r. de l'Acad. des sciences **127**, 457, 1898.
301) C. r. de l'Acad. des sciences **127**, 584, 1898.
302) Ber. d. dtsch. chem. Ges. **35**, 1106, 1902.
303) Chem. News **82**, 149, 1900.
304) British Association 1900, 699.
305) C. r. de l'Acad. des sciences **125**, 129, 1897.
306) Ibid. **130**, 1026, 1899.
307) Chem. News **31**, 113; **32**, 21, 1875.
308) Journ. f. prakt. Chem. **65**, 512, 1902.
309) Dingl. Journ. **237**, 63, 1880.
310) Zeitschr. für angew. Chem. **14**, 3, 1901.
311) Zeitschr. für angew. Chem. **15**, 773, 1902.
312) Zeitschr. f. anorg. Chem **2**, 311 1892.
313) Ber. d. dtsch. chem. Ges. **20**, 1474, 1887.
314) Bull. de la Soc. chim. [2] **41**, 600, 1884.
315) Eine Zusammenstellung der älteren Literatur siehe bei Ditz, Zeitschr. angew. [Chem. **14**, 3, 1901.
316) Ann. chim. phys. [2] **57**, 225, 1834.
317) Ibid. [3] **5**, 273, 1842.
318) Ann. d. Chem. u. Pharm. **118**, 317, 1861.
319) Jahr.-Ber. 1859, 133.
320) Zeitschr. f. angew. Chem. **3**, 25, 49, 105, 1901; **3**, 749, 1902.
321) Handb. d. Chem., deutsche Ausgabe 1861, I, 59.
322) Lunge u. Schaeppi, Dingl. Journ. **237**, 63, 1880; Lunge u. Naef, Ann. d. Chem. **219**, 129, 1883; Lunge u. Schoch, Ber. d. dtsch. chem. Ges. 1887, 1474; Lunge, Zeitschr. f. anorg. Chem. **2**, 311, 1892; **3**, 351, 1893.
323) Rec. des trav. des P. B. **11**, 76, 1891; Zeitschr. f. anorg. Chem. **3**, 186, 1893.
324) Jahr.-Ber. 1867, 192.
325) Dingl. Journ. **209**, 204, 1873.
326) Ibid. **2**, 21; **243**, 355, 1876.
327) Bull. de la soc. chim. [2] **41**, 600, 1884.
328) Ann. d. Ch. **214**, 325, 1882.
329) Journ. f. prakt. Ch. **65**, 512, 1902.
330) Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, 773.
331) Grundlinien, Leipzig 1900, 527.
332) Chem. Ind. 1885, 343.
333) Journ. f. prakt. Chem. **59**, 76, 1899.
334) Ann. d. Chem. **134**, 64.
335) Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, 226.
336) Zeitschr. f. Elektrochem. **8**, 921, 1902.
337) Journ. of Chem. Soc. **3**, 106, 1850
338) Journ. of the Soc. of Chem. Ind. **4**, 722.
339) Journ. f. prakt. Chem. **30**, 224, 1843.
340) Ber. dtsch. chem. Ges. 1882, 1883.
341) Pogg. Ann. **32**, 98, 1841.

342) Ann. Min. [5] **12**, 65, 1857.
343) Pogg. Ann. **44**, 576, 1838.
344) Recherch. sur l'acide iodique, Paris 1870, 66.
345) Ann. de chim. et de phys. [3] **9**, 413, 1843,
346) Pogg. Ann. **134**, 405, 1868; **137**, 313, 1869.
347) Ann. der Chem. u Pharm. **17**, 259, 1855.
348) Ann. de chim. et de phys. [3] **34**, 267, 1852.
349) C. r. de l'Acad. des sciences **135**, 647, 1902.
350) D. R.-P. 125207, 1904.
351) Ann. d. Chem. **50**, 274, 1844.
352) Ann. d. Chem. **106**, 328, 1858.
353) Bull. de la soc. chim. [3], **15**, 1247, 1897.
354) Journ. f. prakt. Chem. [2], **4**, 119, 1871.
355) Z. f. Elektrochem. **10**, 361, 1904.
356) Dingl. Journ. **202**, 52, 1871.
357) Ber. d. dtsch. chem. Ges. 1880, 651.
358) Ann. de chim. et de phys. **14**, 355.
359) Journ. chim. med. **9**, 150.
360) Journ. f. prakt. Chem. **36**, 48.
361) Verh. d. deutsch. wissenschaftl. Vereins zu Santiago vom 7. Oktbr. 1901.
362) van't Hoff u. Donnan, Sitzber. d. kgl. Akad. zu Berlin; van't Hoff und Armstrong, ibid. 1900, 559; van't Hoff, Hinrichsen u. Weigert, ibid. 1901, 570; van't Hoff u. Weigert, ibid. 1901, 1140; van't Hoff u. Just, ibid. 1903, 249; van't Hoff; Extr. des Arch. Néerl. [2]; **6**, 471; Ztschr. f. Elektrochem. 1902, 575; Zinn, Gips und Stahl, Vortrag. Berlin und München 1901. Zusammenfassung: Ztschr. f. phys. Chem. **45**, 257, 1903.
363) Ber. d. dtsch. chem. Ges. **35**, 4, 4252, 1902.
364) van't Hoff u. Weigert, l. c.
365) van't Hoff u. Armstrong, l. c.
366) Pogg. Ann. **127**, 161, 1866.
367) Pogg. Ann. **145**, 177, 1872.
368) Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Berl. **17/18**, 269, 1900.
369) loc. cit. [1887, 8.
370) Recherches expérimentelles sur la constitution des mortiers hydrauliques
371) Chem. Ztg. **26**, 804, 1902; Ztschr. f. anorg. Chem. **35**, 194, 1903.
372) Ztschr. f. anorg. Chem. **31**, 437, 1902; ibid. **35**, 194, 332, 1903.
373) Z. anorg. Chem. **40**, 182, 1904.
374) Journ. russ. phys. Chem. Ges. **25**, 202; **26**, 170, 221; **27**, 265.
375) Loc. cit.
376) Das kleine Gipsbuch. Berlin 1901.
377) C. r. de l'Acad. des sciences **126**, 360; **553**, 1898.
378) Bull. d. l. soc. chim. [3], **29**, 169, 171, 1903.
379) Chem. Ind. **22**, 343.
380) Journ. russ. phys. Chem. Ges. **27**, 265.
381) Journ. f. prakt. Chem. **83**, 485.
382) C. r. **38**, 864, 1854; Journ. f. prakt. Chem. **62**, 238, 1854.
383) Ann. d. Chem. u. Pharm. **67**, 95, 1848.
384) Journ. of Chem. Soc. **47**, 94, 1885.
385) Prot. d. russ. phys.-chem. Ges. 1894. Nr. 3.
386) Ann. chim. phys. [5], **1**, 274, 1874.
387) Monatshefte d. Chem. **6**, 563, 1885.
388) Ztschr. f. physik. Chem. **37**, 383, 1901.
389) Ztschr. f. physik. Chem. **46**, 521, 1903.
390) Ber. d. dtsch. chem. Ges. **10**. 330, 1877.
391) Journ. f. prakt. Chem. [2], **35**, 43, 1887.
392) Proceed. Roy. Soc. **38**, 335, 1885.
393) Journ. of Chem. Soc. Ind. **4**, 31, 1883.
394) C. r. de l'Acad. des sciences **126**, 694, 1898.
395) Bull. soc. chim. (3) **29**, 167, 1903.
396) Ibid. **29**, 372.

397) Journ. of phys. Chem. **5**, 556, 1901.
398) Journ. of phys. Chem. **5**, 643.
399) Journ. Phys. Chem. **8**, 493, 1904.
400) Arch. f. Kemi 1904, 143.
401) Journ. f. prakt. Chem. [2], **29**, 52, 1884.
402) C. r. de l'Acad. des sciences **46**, 1206, 1858.
403) Ztschr. f. analyt. Chem. **9**, 34, 1870.
404) Journ. Phys. Chem. **7**, 571, 1903.
405) Ann. d. Chem. [2], **150**, 193, 1869.
406) Ztschr, f. phys. Chem. **12**, 234, 1893; **44**, 229, 1903.
407) Zeitschr. phys. chem. **46**, 546, 1903.
408) Ztschr. f. phys. Chem. **42**, 577, 1902; Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 667.
409) Journ. Chem. Soe. **81**, 456, 1902.
410) Lieb. Ann. **46**, 241, 1843.
411) Pogg. Ann. **133**, 137, 1868.
412) Journ. f. prakt. Chem. **72**, 291, 1857.
413) Sitz.-Ber. der kgl. Akad. d. Wiss. z. Berl. 1899, 810.
414) Pogg. Ann. **93**, 594, 1854.
415) Zeitschr. f. Chem. [2] **5**, 324.
416) Dingl. polyt. Journ. **196**, 357, 1870.
417) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **9**, 1358, 1876.
418) C. r. de l'Acad. d. sciences **84**, 86, 1877.
419) Sitz.-Ber. d. kgl. Akad. d. Wiss. z. Berl. 1900, 1142.
420) Journ. Phys. Chim. **8**, 493, 1904.
421) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 1878, 1968.
422) Sitz.-Ber. d. kgl. Akad. d. Wiss. z. Berl. 1900, 1084.
423) Pogg. Ann. **139**, 224, 1870.
424) Bull. de la soc. chim. [2] **20**, 436, 1873.
425) Wien. Akad. Ber. [2] **66**, 17, 1872.
426) Ann. d. chim. et de phys. [6] **18**, 551, 1889.
427) Ztschr. f. anorg. Chem. **16**, 424, 1898.
428) Ztschr. f. anorg. Chem. **16**, 463, 1898.
429) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1876, 252.
430) Journ. of Chem. Soc. **61**, 943, 1892. — Chem. News **74**, 269, 1896.
431) Journ. of Chem. Soc. **69**, 1620, 1896.
432) Ztschr. f. anorg. Chem. **35**, 385, 1903.
433) Journ. of Chem. Soc. **33**, 273, 1878.
434) Constants of nature, Washington 1888.
435) Ref. Zeitschr. f. physik. Chem. **2**, 761, 1888, cf. $CaCl_2$.
436) Zeitschr. f. Kristallographie **21**, 257, 1889.
437) Marignac, Ann. Min. [5] **9**, 28, 1856. — Millon, C. r. de l'Acad. des sciences [**14**, 905, 1842.
438) Zitiert nach Gmelin-Kraut.
439) Mulder, Scheikund. Verh. Rotterdam 1864, 109.
440) Zeitschr. f. analyt. Chemie **27**, 282, 1888.
441) Journ. f. prakt. Chem. [2] **5**, 274, 1872.
442) Pogg. Ann. **110**, 387, 1860.
443) Chem. News **72**, 201, 1895.
444) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 2874, 1886.
445) Zeitschr. f. anal. Chem. **26**, 413, 1887.
446) Zeitschr. f. physik. Chem. **2**, 496, 1888.
447) Pogg. Ann. **114**, 63, 1861.
448) Z. physik. Chem. **94**, 385, 1904.
449) Diss. Paris 1881, Wied. Ann. Beibl. **5**, 579.
450) Zeitschr. f. phys. Chem. **5**, 31, 1890.
451) Kohlrausch und Holborn, Leitverm. d. Elektrolyte. 1898.
452) Ann. de chim. et de phys. [5] **1**, 270, 1874.
453) Diss. Halle 1892.
454) Diss. Halle 1894.
455) Pogg. Ann. **9**, 364, 1827.
456) Ann. d. Pharm. **43**, 322.

457) Zeitschr. f. Chem. 1860, 437.
458) Arch. d. Pharm. [2] **122**, 237, 1865.
459) Zeitschr. Phys. Math. **3**, 24, 1858.
460) Ber. d. kgl. preuß. Akad. der Wiss. 1872, 427.
461) Pogg. Ann. **9**, 26, 1827.
462) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **1**, 186, 1886.
463) Ann. de chim. et de phys. [3] **7**, 212.
464) Ann. d. Chem. **194**, 36, 1878.
465) Diss., Helsingfors 1899.
466) Landwirtsch. Versuchsstationen **38**, 197, 401; **42**, 439; **45**, 161.
467) l. c. (465).
468) C. r. de l'Acad. des sciences **97**, 1480, 1883.
469) Erlenmeyer, Ber. der dtsch. chem. Ges. 1876, 1839; Wattenberg, Bestimmungen der Phosphorsäure in Superphosphaten 1870.
470) C. r. de l'Acad. des sciences **118**, 738, 1894.
471) C. r. de l'Acad. des sciences **134**, 112, 1901.
472) Jahresber. der Chem. 1862, 131.
473) Journ. Chem. Soc. [2], **4**, 296, 1866; **11**, 983, 1873.
474) Landwirtschaftl. Jahrb. **12**, 160.
475) Bull. de la soc. chim. **19**, 372, 1898.
476) C. r. de l'Acad. des sciences **131**, 149, 1899.
477) Ref. J. Chem. Soc. **72**, 260, 1897.
478) Ann. chim. phys. [6] **11**, 350, 1887.
479) ibid. [5] **9**, 33, 1876.
480) Chem. News **24**, 306, 1871.
481) Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 885, 1904.
482) Ztschr. f. Chem. 1871, 137.
483) C. r. de l'Acad. des sciences **66**, 1327.
484) C. r. de l'Acad. des sciences **114**, 414; Bull. de la Soc. Chim. [3], **7**, 165, 1892.
485) Bull. de la soc. chim. **35**, 358, 1881.
486) C. r. d. l'Acad. d. sciences **23**, 1018, 1846.
487) ibid. **23**, 1019, 1846.
488) Journ. prakt. Chem. [2], **4**, 123.
489) Schweigg. Journ. **67**, 30.
490) Ber. d. dtsch. chem. Ges. 1882, 1441.
491) Ann. d. Chem. u. Pharm. **61**, 128, 1847.
492) Jahresber. d. Chem. 1847—48, 341.
493) Ber. d. dtsch. chem. Ges. 1880, 1267.
494) Ber. d. dtsch. chem. Ges. 1881, 191.
495) Bull. de la soc. chim. [2], **135**, 548, 1881.
496) Gaz. chim. ital. **311**, 1875.
497) Ztschr. f. Kristallographie **4**, 265, 1883.
498) Ann. de chim. et de phys. [3], **61**, 430.
499) Bull. soc. franc. Minéral. **26**, 11, 1903.
500) Bull. de la soc. chim. [3], **5**, 298.
501) Arch. néerl. [2], **6**, 488, 1902.
502) C. r. de l'Acad. des sciences **25**, 205, 1847.
503) Chem. News **22**, 61, 1870.
504) Journ. Chem. Soc. [2], **4**, 302.
505) Oesterreich. Ztschr. **29**, 331, 1881; Chem. Centralbl. 1881, 671.
506) C. r. de l'Acad. des sciences **128**, 883, 1899.
507) ibid. 787.
508) ibid. **59**, 384, 1869.
509) Ann. Chim. phys. [1], **33**, 179, 1826.
510) Journ. chim. méd. **1**, 17.
511) C. r. de l'Acad. des sciences **95**, 1160, 1882.
512) Pogg. Ann. **75**, 155, 1848.
513) ibid. **76**, 16, 1849.
514) C. r. de l'Acad. des sciences **34**, 795, 1852.
515) Oefvers. af Vet. Ak. Förh. **7**, 13, 1873; R. Ber. d. dtsch. Chem. Ges. 7, 478.

516) Pogg. Ann. **78**, 255, 1849.
517) Ann. d. Chem. **61**, 61, 1866.
518) Inaugural-Diss. Würzburg 1880.
519) Bull. de la soc. chim. [3], **19**, 372, 1898.
520) Journ. f. prakt. Chem. **40**, 247, 1847; **49**, 189, 1850.
521) Chem. Ztg. **28**, 15, 1004.
522) C. r. de l'Acad. des sciences **106**, 1238, 1888.
523) Journ. prakt. Chem. **104**, 155, 1868.
524) Bull. Soc. franç. Minéral. **26**, 9, 18, 1903.
525) C. r. de l'Acad. des sciences **108**, 1058, 1889.
526) Kongl. Vetenskaps-Akad. Handl. 1825, 288.
527) Journ. f. prakt. Chem. [2], **14**, 54.
528) C. r. de l'Acad. des sciences **92**, 1110, 1457, 1881.
529) Progr. d. Gewerbeschule Chemnitz 1873, 37.
530) Neues Jahrb. f. Mineral. 1875, 473.
531) Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen. 2. Aufl., 397.
532) Sitzber. d. kgl. Bayer. Akad. **30**, 187, 1900.
533) Pogg. Ann. **42**, 354; **43**, 43.
534) Ztschr. f. Kristallogr. **21**, 433; **24**, 366; **30**, 295, 1901.
535) Ztschr. f. angew. Chem. 1897, 431.
536) Journ. Soc. Chem. Ind. **21**, 527, 1902.
537) N. Jahrb. f. Mineral. 1903, II, 19; Ber. d. naturf. Ges. zu Freiburg i. Br. **13**, 40.
538) C. r. de l'Acad. des sciences **116**, 390, 1893.
539) Ztschr. f. physik. Chem. **33**, 740, 1900.
540) l. c.
541) Zitiert nach Gmelin-Kraut.
542) Pogg. Ann. **118**, 565.
543) C. r. de l'Acad. des sciences **115**, 817, 1892.
544) C. r. de l Acad. des sciences **115**, 934, 1892.
545) C. r. de l'Acad. des sciences **115**, 1009, 1802.
546) Ztschr. f. physik. Chem. **12**, 125, 1893.
547) C. r. de l'Acad. des sciences **72**, 74, 1552.
548) Ztschr. f. physik. Chem. **12**, 234, 1893.
549) Journ. russ. phys. Chem. Ges. **24**, 389.
550) Zitiert nach Gmelin-Kraut.
551) Mon. scient. [3], **10**, 477.
552) Journ. f. prakt. Chem. [2], **16**, 169.
553) Ztschr. f. phys. Chem. **35**, 23, 1900.
554) Ztschr. f. anorg. Chem. **17**, 170, 1898.
555) Eine Zusammenstellung siehe bei Treadwell und Reuter, l. c., S. 188.
556) Journ. of Phys. Chem. **6**, 50, 1902.
557) Zeitschr. f. phys. Chem. **44**, 197, 1903.
558) Thèse pour le diplome sup. de pharmacien. Lille 1900.
559) C. r. de l'Acad. des sciences **132**, 677, 1901.
560) Bull. soc. chim. (3) **31**, 281, 1904.
561) Journ. f. prakt. Chem. **65**, 253.
562) C. r. de l'Acad. des sciences **60**, 429, 1865; Ann. de chim. et de phys. **47**, 9.
563) C. r. de l'Acad. des sciences **67**, 41, 1868.
564) Ann. d. chim. [5] **29**, 445, 1883.
565) N. Jahrbuch der Miner. 1886, I.
566) Jahr.-Ber. d. Chem. 1861, 205.
567) Zeitschr. f. anorg. Chem. **35**, 82, 1903.
568) C. r. de l'Acad. des sciences **79**, 82, 1874.
569) Zeitschr. f. anorg. Chem. **35**, 187, 1903.
570) C. r. de l'Acad. des sciences **99**, 256, 1884.
571) Atti del. R. Accad. dei Lincei [5] **5**, 1, 1896.
572) Journ, f. prakt. Chem. **94**, 143, 1865.
573) C. r. de l'Acad. des sciences **96**, 841, 1883.
574) Zeitschr. f. anorg. Chem. **35**, 336, 1903.
575) Pogg. Ann. **33**, 253, 1834; **39**, 321, 1836.

576) Journ. f. prakt. Chem. **61**, 437, 1854.
577) C. r. de l'Acad. des sciences **77**, 785, 1873; **80**, 490, 561, 1875.
578) Ann. d. Pharm. **76**, 264, 1850.
579) Ann. d. Pharm. Suppl. **8**, 10.
580) C. r. de l'Acad. des sciences **39**, 192, 1854; **45**, 411, 1857.
581) Kestners Archiv **20**, 50.
582) Pogg. Ann. **86**, 561, 1852.
583) Arch. d. Pharm. [2] **112**, 33, 1862.
584) Arch. d. Pharm. [3] **24**, 22, 1853.
585) Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 703, 1874.
586) C. r. de l'Acad. des sciences **113**, 1034, 1891.
587) ibid. **132**, 257, 1901.
588) Ztschr. anorgan. Chem. **40**, 337, 1904.
589) Jahr.-Ber. d. Chem. 1851, 434.
590) Dissertation, Helsingfors 1897.
591) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 21, 1881.
592) Monatshefte der Chemie **8**, 596, 1887.
593) Chem. News **89**, 193, 1904.
594) Journ. of Chem. Soc. 1902, 350.
595) Zeitschr. f. physik. Chem. **27**, 401, 1898.
596) Journ. f. prakt. Chem. [2] **31**, 32, 1883.
597) Journ. of Chem. Soc. 1902, 350.
598) Monatshefte der Chemie **8**, 596, 1887.
599) Journ. f. prakt. Chem. [2] **5**, 296, 1872.
600) Wied. Ann. **51**, 126, 1896.
601) Leitverm. d. Elektrolyte. Leipzig 1898.
602) C. r. de l'Acad. des sciences **137**, 1061, 1903.
603) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 564, 1879.
604) Zeitschr. f. phys. Chem. **12**, 234, 1893; **44**, 197, 1903.
605) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 3715, 1903.
606) Jahr.-Ber. d. Chem. 1864, 372.
607) Anschütz, Ann. d. Chem. **226**, 200, 1884.
608) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 3716, 1903.
609) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1578, 1888.

Atomgewicht des Calciums.

Ca = 40,12.

Die internationale Atomgew.-Kommission empfiehlt Ca = 40,1.

A) Wahl des Atomgewichtes.

Das H-Äquivalent des Calciums ist von der Ordnung 20.

Seitdem Berzelius die Existenz der „Sesquioxyde" R_2O_3 angenommen und die Formel des Kalkes CaO_2 aufgegeben hatte, wird für den letzteren allgemein die Formel CaO angenommen. Darnach ist das Atomgewicht des Calciums gleich dem doppelten H-Äquivalent, Ca = 40. Das Gmelinsche Äquivalent war Ca = 20 (CaO, CaCl), aber selbst nach der durch Cannizzaro 1858 veranlaßten allgemeinen Annahme unserer jetzigen Atomgewichte nahmen einige Chemiker noch zu Anfang der 60er Jahre Ca = 20 an und schrieben Ca_2CO_3.

Unser Atomgewicht Ca = 40 ist im Einklange:

1. Mit der van't Hoffschen Ausdehnung des Avogadroschen Gesetzes auf Lösungen. Wir kennen von keiner Calciumverbindung die Dampfdichte.
2. Mit der Regel von Dulong-Petit. Die Atomwärme des metallischen Calciums ist = 6,8.
3. Mit der Lehre vom Isomorphismus.
4. Mit dem periodischen Gesetz. Die Eigenschaften des Calciums und seine Verbindungen stehen im Einklange mit der Stellung des Ca (II—4) = II. Gruppe, 4. Reihe.

B) Bestimmung des Atomgewichtes.

Das Atomgewicht des Calciums wurde erst in neuester Zeit mit einer, seiner praktischen Bedeutung entsprechenden, etwas größeren Genauigkeit bestimmt (Richards, Hinrichsen). Deshalb können die mehr nur einen historischen Wert besitzenden älteren Bestimmungen nur kurz angeführt werden.

1. Berzelius[1]) erhielt 1809 aus 3,01 g geschmolzenem Chlorcalcium 7,75 g Chlorsilber (nicht 7,73 g, wie vielfach angeführt wird). Daraus Ca = 40,46. In seinen Atomgewichtstafeln von 1814 und 1818 finden sich noch Zahlen, welche auf O = 16, umgerechnet 81,63 (= 2 × 40,81) und 81,92 (2 × 40,96) betragen (s. oben A).

2. Baup[2]) analysierte 1841 eine Reihe von organischen Kalksalzen und erhielt mit den damaligen Atomgewichten im Mittel Ca = 249,85 (O = 100). Auf O = 16 umgerechnet ist Ca = 39,98.

3. Dumas[3]) analysierte 1842 isländischen, sehr reinen Kalkspat, indem er denselben durch starkes Glühen in Ätzkalk überführte. Nach Anbringung

der Korrektion für die nur 0,03 Proz. betragenden Verunreinigungen, werden als Prozente CaO die Zahlen 56,12, 56,04 und 56,06, im Mittel 56,073 erhalten, woraus Ca = 40,166.

4. Erdmann und Marchand publizierten im ganzen drei Untersuchungen über diesen Gegenstand. In der ersten[4]) vom Jahre 1842 glühten sie zuerst Kalkspat, der sich weniger rein als der von Dumas und zu diesem Zwecke ungeeignet erwies. Es wurde ferner aus einer Chlorcalciumlösung mit Ammoniumcarbonat gefälltes Calciumcarbonat bei 180 ° getrocknet und durch Glühen in Ätzkalk verwandelt. Sie erhielten 56,03, 55,98, 56,00 und 55,99, im Mittel 56,00 Proz. CaO, woraus Ca = 40,0.

In derselben Arbeit wurde reiner Islandspat in das Sulfat umgewandelt. 100 $CaCO_3$ gaben 136,07, 136,06, 136,02 und 136,06, im Mittel 136,0525 Teile $CaSO_4$. Daraus Ca = 40,021.

Da Berzelius später zeigte, daß das gefällte Calciumcarbonat noch bei 200 ° Spuren von Wasser, sowie Spuren von Chlorcalcium zurückhält, so wurde von Erdmann und Marchand[5]) 1844 wieder Islandspat analysiert, nachdem die Verunreinigungen derselben sorgfältig ermittelt wurden. Es wurden in 6 Versuchen zwischen 4,2134—49,7007 g betragende Mengen Spat verwendet und 2,3594—27,8536 g CaO erhalten. Der Prozentgehalt an letzterem schwankt zwischen 55,997—56,042, indem er, merkwürdigerweise mit zunehmender Substanzmenge, deutlich wächst und beträgt im Mittel 56,028, woraus Ca = 40,064.

Die dritte Publikation von Erdmann und Marchand[6]) erschien 1850. Sie finden, daß Calciumcarbonat schon bei 200 ° Spuren von Kohlensäure verliert, daß dagegen der Ätzkalk nach dem Glühen Spuren von Kohlensäure zurückhält, wodurch der Prozentgehalt an CaO vergrößert wird. Es wurde unter Berücksichtigung dieser Korrektionen 55,998 Proz. CaO gefunden, woraus Ca = 39,996.

Seit den Versuchen von Erdmann und Marchand wurde, bis in die neueste Zeit (1902), das Atomgewicht des Calciums allgemein zu Ca = 40,0 angenommen.

5. Berzelius[7]) bereitete zunächst reines Calciumcarbonat durch Fällung des Nitrats mit Ammoniumcarbonat. Daraus wurde reiner Kalk dargestellt, welcher in das Sulfat übergeführt wurde. Es wurden 1,80425—3,90000 g betragende Mengen von CaO verwendet. 100 Teile gaben, in 5 Versuchen 142,202—142,592, im Mittel 142,3998 Teile $CaSO_4$, woraus Ca = 40,22. Die Versuchsfehler mußten das Atomgewicht erhöhen. Die kleinste und demnach beste Zahl Ca = 40,144 kommt unseren besten Zahlen (Ca = 40,13—40,14) merkwürdig nahe.

6. Marignac[8]) führte 1843 drei Versuche aus, um zu erfahren, wie groß der oberste Grenzwert des Atomgewichtes des Calciums ist. Alle drei Präparate des wasserfreien Chlorcalciums zeigten nach dem Schmelzen und Auflösen in Wasser alkalische Reaktion, am wenigsten das im Chlorstrome geschmolzene, von welchem 51,48 Teile durch 100 Teile Silber gefällt wurden. Daraus folgt Ca = 40,21.

7. Dumas[9]) benutzte 1859 dieselbe Methode, schmolz aber sein wasserfreies Chlorcalcium im Strome getrockneten Chlorwasserstoffs. Die wässrige Lösung des Chlorids wurde mit einer Silberlösung von genau ermitteltem Silbergehalt gefällt.

	g $CaCl_2$	g Ag	100 Ag : x $CaCl_2$
1	2,738	5,309	51,573
2	2,436	4,731	51,490
3	1,859	3,617	51,396
4	2,771	5,3885	51,424
5	2,240	4,3585	51,394
		Mittel	51,4554

Aus allen fünf Versuchen ergibt sich das mittlere Atomgewicht Ca = 40,16, welche Zahl sich wohl nur zufällig unserer richtigen Zahl nähert, denn das Maximum beträgt (Vers. 1) Ca = 40,42, das Minimum (Vers. 5) Ca = 40,03. Dumas selbst verwirft die Resultate der Versuche 1 und 2, und das Mittel der letzten 3 Versuche beträgt nur Ca = 40,06. Die Methode ist mit zwei Fehlern behaftet. Erstens ist es, wie Richards gezeigt hat (siehe Magnesium), sehr schwer, die letzten Spuren Wasser aus dem Chlorwasserstoffgas zu entfernen. Dies führt zu einem basischen Chlorid und zu einem höheren Atomgewicht. Auf die zweite Fehlerquelle will ich hier etwas näher eingehen, da Dumas nach diesem Verfahren die Atomgewichte einer ganzen Reihe von Elementen ermittelte. Er übersah einen Fehler der Methode der Titration des Chlors mit Silber. Die Reaktion $Ag^{\cdot} + Cl' = AgCl$ besteht, wenn genau die äquivalente Anzahl beider Ionen in wässriger Lösung vorhanden ist, nicht in der quantitativen Ausfällung des Chlorsilbers, sondern es bleibt ein Teil des letzteren gelöst. Soll die Fällung des AgCl vollständig sein, so muß man nach Stas die dreifache Menge der in Lösung befindlichen Chlor- oder Silberionen zusetzen. Titriert man die Lösung eines Chlorids mit Silber, so wird demnach eine größere Menge Silber verbraucht, als den in Lösung vorhandenen Chlorionen entspricht. Deshalb muß man nach Stas zuerst das „Silberende" ermitteln, dann mit einer titrierten Chloridlösung das „Chlorende" und in der Mitte zwischen diesen beiden Enden liegt das richtige Resultat.

Die Löslichkeit des Chlorsilbers in 1 Liter Wasser kann, je nachdem dasselbe mit der Flüssigkeit a) längere Zeit (es wird pulverförmig) oder b) kürzere Zeit (es wird flockig) geschüttelt wurde, zwischen 0,0015 g bis 0,010 g betragen. Das Ende der Reaktion, d. i. das Aufhören der Trübung durch Zusatz einer $AgNO_3$-Lösung, tritt ein, wenn auf 1 Mol. des gelösten AgCl 3 Atome Ag als Nitratlösung hinzugefügt werden. Es muß demnach auf 1 Liter der AgCl-Lösung im Falle a) 0,0034 g Ag, im Falle b) 0,0226 g Ag als Nitrat bis zum Endpunkt der Reaktion verbraucht werden. Nehmen wir an, daß die Versuche von Dumas mit 300 cm^3 (AgCl-)Lösung ausgeführt wurden, so verbrauchte er im Falle a) um 0,001 g Ag mehr, im Falle b) um 0,0068 g Ag mehr. Zieht man die Silbermenge im Versuch 5, welcher das niedrigste Atomgewicht des Calciums ergab, von der verbrauchten Silbermenge, d. i. von 4,3585g Ag ab, so ergeben sich statt Ca = 40,03 die korrigierten Atomgewichte Ca = 40,05 (Min.) und 40,20 (Max.) und das mittlere Atomgewicht Ca = 40,16 ändert sich nach Anbringung dieser Korrektur zu Ca = 40,18 (Min.) und 40,33 (Max.). Es konnte demnach das Atomgewicht des Calciums durch Einfluß der ersten Fehlerquelle: Bildung des basischen Chlorids, bis auf Ca = 40,33 gestiegen sein, durch Einfluß der zweiten Fehlerquelle: Löslichkeit des Chlorsilbers, konnte es auf Ca = 40,16 herabgedrückt werden. Weiteres darüber s. beim Barium.

8. Herzfeld[10]) führte 1897 eine Atomgewichtsbestimmung durch Glühen des künstlich (aus Bicarbonat) dargestellten Calciumcarbonats zu Oxyd bei

1300—1400° aus. Es wurden drei Versuche ausgeführt, bei denen Ca = 39,975, 39,944 und 39,966, im Mittel Ca = 39,962 erhalten wurde. Infolge der von Hinrichsen beobachteten Flüchtigkeit des Kalks beim anhaltenden Erhitzen zur Weißglut ist die erhaltene Zahl, ebenso wie die übrigen nach dieser Methode erhaltenen Atomgewichtszahlen, zu niedrig.

9. Richards teilte der American Association for the Advancement of Science im August 1899 die Resultate seiner Versuche über das Atomgewicht des Calciums mit. Veranlaßt durch das Erscheinen der ersten Arbeit von Hinrichsen (siehe 10), veröffentlichte Richards[11]) im Jahre 1902 eine eingehendere vorläufige Mitteilung darüber. Das durch Schmelzen im trockenen Chlorwasserstoffstrome dargestellte wasserfreie Chlorcalcium wurde in Wasser gelöst und das Chlor als Chlorsilber gewogen, wobei alle im Harvard-Laboratorium üblichen Vorsichtsmaßregeln beobachtet wurden. Die Gewichte sind auf das Vakuum reduziert.

$CaCl_2$ g	AgCl g	Atomgewicht Ca =
1,56454	4,0409	40,121
3,57630	9,2361	40,130
3,59281[12])	9,2788	40,129
5,00880	12,9364	40,124
9,00246	23,2506	40,125
	Mittel	40,126
	Mittlere Abweichung vom Mittel	±0,003

Ich bin überzeugt, daß Herr Richards nachträglich das noch genauer zu bestimmende Verhältnis $CaCl_2 : 2Ag$ ermitteln wird. Bei der Korrektur erfahre ich, daß Richards und Wells das Atomgewicht des Chlors zu Cl = 35,467 gefunden haben. Mit dieser Zahl umgerechnet erhält man das Atomgewicht des Calciums Ca = 40,111.

10. Hinrichsen[13]) veröffentlichte 1902 zwei Untersuchungen über das Atomgewicht des Calciums. In der ersten Arbeit wurde reinster, eine nur 0,032 Proz. Fe_2O_3 entsprechende Menge $FeCO_3$ als Verunreinigung enthaltender isländischer Kalkspat in einem, einer Waschflasche ähnlichen, Platintiegel in einem elektrischen Ofen bei 1200—1400° in Kalk verwandelt. Die Versuche wurden mit großer Sorgfalt ausgeführt und die Wägungen sind auf den luftleeren Raum reduziert.

$CaCO_3$ g	CaO g	Atomgewicht Ca =
30,72157	17,22354	40,144
32,77791	18,37587	40,141
34,45625	19,31698	40,142
33,36885	18,70723	40,141
	Mittel	40,142

In der zweiten Arbeit gelangte ein nur 0,012 Proz. Kieselsäure und 0,054 Proz. Eisen (als Carbonat) als Verunreinigungen enthaltender Kalkspat vom Baidarthor in der Krim zur Verwendung. Das Resultat der gleich wie früher ausgeführten Versuche ist:

$CaCO_3$	CaO	Atomgewicht Ca =
31,20762	17,49526	40,139
22,00588	12,33642	40,136

Durch die von Hinrichsen beobachtete geringe Sublimation des andauernd auf 1200—1400° erhitzten Kalkes, welcher von allen Vorgängern Hinrichsens

in offenen, resp. nur lose bedeckten Platintiegeln geglüht wurde und welche zu einem Verlust führen mußte, erklären sich die zu niedrigen Ca = 40,0 betragenden Zahlen.

Dagegen ist es nicht ausgeschlossen, daß die Bestimmungen von Hinrichsen infolge einer von Richards beobachteten Erscheinung ein wenig höher ausgefallen sind. Aus den auf 1400 ° erhitzten Platinwiderständen des elektrischen Ofens verflüchtigt sich etwas Platin und kondensiert sich an den im Ofen erhitzten Platingefäßen, wodurch letztere schwerer werden. Dies führt zu einer geringen Erhöhung des CaO-Gehaltes und folglich auch des Atomgewichts des Calciums. Dieser Fehler läßt sich nicht genau ermitteln, da andererseits das Platin vom Kalk angegriffen wird und nach dem Entleeren leichter wird.

Übersicht.

Name	Jahr	Verhältnis	Atomgewicht Ca =
Berzelius	1809	$CaCl_2 : 2AgCl$	40,46
Baup	1841	org. Kalksalze : CaO	39,98
Dumas	1842	$CaCO_3 : CaO$	40,17
Erdmann und Marchand	1842	$CaCO_3 : CaO$	40,00
	1842	$CaCO_3 : SaSO_4$	40,02
	1844	$CaCO_3 : CaO$	40,06
	1850	„	39,996
Berzelius	1843	CaO : CaSO4	40,22
Marignac	1843	$CaCl_2 : 2Ag$	$<$ 40,21
Dumas	1859	$CaCl_2 : 2Ag$	40,16
Herzfeld	1897	$CaCO_3 : CaO$	39,96
Richards	1902	$CaCl_2 : 2AgCl$	40,126
von mir umgerechnet mit Cl = 35,467 (1905)			40,111
Hinrichsen	1902	$CaCO_3 : CaO$ a)	40,142
		„ b)	40,137

Schlußfolgerung. Aus den einzig einwurfsfreien Versuchen von Richards und Hinrichsen ergibt sich als Mittel Ca = 40,124. Bevor die erwartete definitive Publikation von Richards erscheint, können wir entweder Ca = 40,12 (II) oder Ca = 40,1 annehmen, letztere Zahl in Übereinstimmung mit der internationalen Atomgewichts-Kommission.

1) Berzelius, Pogg. Ann. **8**, 189; Gilb. Ann. **37**, 451 u. a. St.
2) Baup, Bibl. univ. Genève, Juni 1842; Lieb. Ann. **52**, 212.
3) Dumas, Compt. rend. **14**, 537.
4) Erdmann und Marchand, Journ. prakt. Chem. **26**, 472.
5) Erdmann und Marchand, Journ. prakt. Chem. **31**, 269.
6) Erdmann und Marchand, Journ. prakt. Chem. **50**, 237.
7) Berzelius, Journ. prakt. Chem. **31**, 263, 1843.
8) Marignac, Bibl. Universelle. Genève **46**, 368. — Siehe auch Oeuvres complètes I, 90.
9) Dumas, Ann. chim. phys. [3] **55**, 129.
10) Herzfeld, Zeitschr. des Ver. für Rübenzucker-Industrie **47**, 497 und später: Berichte **34**, 559, 1901.
11) Richards, Zeitschr. anorg. Chem. **31**, 271—274; Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 374.
12) Auf S. 273 der Abhandlung in Zeitschr. anorg. Chemie Bd. **31** ist diese Zahl infolge eines Druckfehlers zu 3, 69281 entstellt.
13) Hinrichsen, Zeitschr. phys. Chem. **39**, 309—322 und **40**, 746—749.

Brauner.

Mörtel.

Mörtel. Definition: Als Mörtel (mortarium, der Mörser), auch Mauerspeise, ist ein solcher Stoff zu bezeichnen, welcher in der möglichst gefeinten, festen Formart einer Reaktion, bestehend entweder in einer Deshydratisierung und Kohlendioxydbindung, unterstützt durch die Gegenwart von Wasser (Kalkmörtel), oder in einer Hydratisierung, an welche sich ein Erhärtungsvorgang schließt (Gips- und Zementmörtel), zu unterliegen imstande ist, und ferner zum Aneinanderfügen von Steinen und zum Verputzen des Mauerwerks dient.

Es ist zu unterscheiden zwischen Stoffen, welche ausschließlich an der Luft zur Verwendung kommen; als:

1. Luftmörtel (Kalk und Gips) und solchen, welche sowohl an der Luft wie unter Flüssigkeiten (Wasser und Flüssigkeiten) als Mörtel benutzt werden können; als:

2. hydraulische Mörtel (Zemente). Von sämtlichen Mörtelarten, Kalk, Stuck- und Estrichgips, Puzzuolanen, Roman- und Portlandzementen ist keine ohne weiteres technisch verwendbar; nur eine, welche in der Natur vorkommt, eine anhydridische Modifikation des Calciumsulfats, der Anhydrit, ist einer Hydratation uud Erhärtung fähig; aber letztere findet auch nur dann statt, wenn ein positiver Katalysator hinzugesetzt wird.

Der Unterschied in der Verwendungsart beider Mörtelarten ist, abgesehen vom Kalk, nicht nur in dem größeren Lösungsdruck dem Wasser gegenüber der ersten Mörtelgattung begründet; vielmehr sind die Ursachen, warum die Mörtel der zweiten Art wasserwiderstandsfähig sind, trotzdem sie wasserlösliche Verbindungen enthalten, und andere der Hydrolysationsenergie des Wassers unterworfen sind, noch nicht völlig aufgedeckt; diese Tatsachen lassen nur Vermutungen zu, welche weiter unten erwähnt werden sollen.

Trotzdem in theoretischer Beziehung noch manche Probleme zu lösen sind, so ist die praktische Verwendung der Mörtel eine längst bekannte; schon den Völkern der alten Welt; nach einer Notiz des Vitruvius [1]) benutzten die Römer bei ihren Bauten sowohl Luft- wie hydraulischen Mörtel.

A. Luftmörtel.

Von den Verbindungen des Calciums kommen als Luftmörtel das Calciumhydroxyd und das Calciumsulfat, insbesondere sein Hemihydrat und eine anhydridische Modifikation desselben, technischerseits als Estrichgips bezeichnet, in Betracht.

1. Calciumhydroxyd $Ca(OH)_2$; das „Löschen“ des gebrannten Kalkes.

Calciumoxyd kann durch Wasser von jeder Temperatur, auch von Wasserdampf „gelöscht“ werden. Mit steigender Temperatur, auch bei Vermehrung des Druckes, erhöht sich auch der Betrag dieser Reaktionsgeschwindigkeit. Sehr hoch gebrannter Kalkstein liefert Calciumoxyd, dessen Reaktionsfähigkeit dem Wasser gegenüber gering ist. Kristallisiertes Calciumoxyd reagiert fast gar nicht mehr mit Wasser. Als totgebrannter Kalk wird ein solcher bezeichnet, welcher bei hoher Temperatur eine Verbindung mit den silicium(ton)haltigen Bestandteilen des Kalksteins eingegangen ist.

Das Löschen geschieht in aus Brettern zusammengesetzten Löschkästen oder Bänken; dasselbe ist mit einer Volumenvergrößerung („Gedeihen“ oder „Wachsen“) verbunden; je größer sie ist, um so besser eignet sich das Calciumhydroxyd zur Verwendung als Luftmörtel („fetter“ und „magerer“ Kalk). 1 cbm fetter Kalk liefert etwa 2,5—3 cbm, 1 cbm magerer Kalk liefert nur 1,5—2 cbm Kalkbrei.

Zur Vollendung der Löschreaktion empfiehlt es sich, den Kalkbrei einzusumpfen, d. h. in einer Grube einige Zeit sich selbst zu überlassen, damit sämtliche Calciumoxydteilchen hydratisiert werden. Ist der Kalk mit Salze enthaltendem Wasser gelöscht worden, so ist die Folge das Auftreten von Auswitterungen und Ausblühungen.

Die Anwesenheit einer allzu großen Wassermenge verzögert die Reaktionsgeschwindigkeit des Löschens („Ersäufen“), während eine Reihe anderer Substanzen, in geringer Menge zugesetzt, sie beschleunigt.

Außer dem von Candlot[2]) aufgefundenen, positiven Katalysator Chlorcalcium, welches in geringer Menge zugesetzt bei gewöhnlicher Temperatur ein ebenso schnelles Ablöschen des Kalkes, wie reines Wasser von 100^0 herbeiführt, sind noch folgende als positive Katalysatoren: Aluminiumchlorid, Bariumchlorid, Äthylalkohol, als negative: Borsäure, Borax, Kalidichromat, stark dissoziierte Hydroxyde, wie Kalilauge, erkannt worden.[3])

Nach allerdings nicht ganz strengem Analogieschluß erscheint die Vermutung gerechtfertigt, daß auch bei dem Calciumoxyd, wie bei dem Gips und dem Portlandzement, die Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit durch positive Katalysatoren und Vermehrung des Lösungsdruckes des sich hydratisierenden Stoffes einerseits, ihre Verzögerung durch negative Katalysatoren und die Verringerung des Lösungsdruckes andererseits in Parallelismus stehen. (S. später.)

Die Verwendung des Calciumhydroxyds als Luftmörtel beruht auf dem Verlauf der Reaktion:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O,$$

welche eigentlich zwei Phasen aufweist, nämlich:

$$1.\ Ca(OH)_2 \longrightarrow CaO + H_2O \text{ und}$$
$$2.\ CaO + CO_2 \longrightarrow CaCO_3.$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist an und für sich gering, sie setzt mit einem ziemlich großen Betrage ein, um ganz allmählich im Laufe von Wochen und Jahren, ja Jahrzehnten sich dem Nullwerte zu nähern. Daher rührt es, daß selbst in sehr alten Mörteln, bei einigen noch nach 300 Jahren, nicht umgewandeltes Calciumhydroxyd angetroffen wird. Es kommt allerdings hinzu, daß das bereits entstandene Calciumcarbonat gleichsam eine schützende Decke

vor der Einwirkung des Kohlendioxyds bildet. Die Aufnahmegeschwindigkeit durch Kalkmilch ist darum viel größer, weil sich dann die Reaktion zwischen einem gelösten, daher reaktionsfähigen und gasförmigen, und nicht zwischen einem im festen Aggregatzustande befindlichen und gasförmigen Stoffe abspielt.

Ohne irgendwelchen Zusatz trocknet Calciumhydroxyd an der Luft unter starker Schwindung ein, wie sie auch bei den Tonen anzutreffen ist.

Wie bei allen Erhärtungsreaktionen, welchen eine Hydratationsreaktion vorausgeht, lassen sich auch bei dem Härtungsprozeß des Calciumhydroxyds zwei verschiedene Vorgänge unterscheiden, welchen chemische und physikalisch-chemische Ursachen zugrunde liegen; nämlich

1. das „Abbinden",
2. das eigentliche Erhärten.

Im Gegensatze zu den Hydratationsreaktionen beruht bei dem Calciumhydroxyd das „Abbinden" auf einer teilweisen Deshydratisierung, einer Abgabe von Hydratwasser („Anziehen" und „Austrocknen"), wodurch zunächst eine durch Adhäsion unterstützte Zusammenziehung der einzelnen Teilchen erzielt wird. Gefördert wird diese Deshydratisierung durch Anwesenheit hygroskopischer Stoffe, auch durch poröse, wie gewöhnliche Mauersteine.

Das „Abbinden" entspricht demnach im wesentlichen der unter 1. verzeichneten Reaktion.

Der eigentliche Erhärtungsprozeß des Calciumhydroxyds hat die Umwandlung des Calciumhydroxyds in das Carbonat zur Grundlage.

Dieser Vorgang wird durch zwei Umstände unterstützt; einmal durch das Vorhandensein von Wasser, und zweitens durch alle Substanzen mit großer Oberfläche.

Die Gegenwart von Wasser ist notwendig, um ein zu schnelles Austrocknen zu verhindern, wodurch der Erhärtungsprozeß gestört wird. Der Betrag der Reaktionsgeschwindigkeit erreicht aber den Nullwert, wenn vollkommen trockenes Calciumhydroxyd und ebenso trockenes Kohlendioxyd miteinander in Berührung stehen; er wird sogleich bedeutend gesteigert, sobald auch nur Spuren von Wasser oder Wasserdampf vorhanden sind. In ähnlicher Weise wird der Oxydationsvorgang des Eisens durch das Vorhandensein von Feuchtigkeit gefördert. Die Beschleunigung der Erhärtungsgeschwindigkeit durch Wasser muß als eine katalytische aufgefaßt werden, solange keine bessere Erklärung für dieses Phänomen gegeben werden kann, da auf dasselbe das charakteristische Kennzeichen der Katalyse überhaupt, daß die Änderung des Wertes der Reaktionsgeschwindigkeit infolge der Anwesenheit der geringen Menge eines anderen Stoffes, der an der eigentlichen Reaktion nicht beteiligt ist, zutrifft.

Während aber auf der einen Seite die Abwesenheit von Wasser das Ausbleiben der Erhärtungsreaktion bedingt, wird auf der anderen Seite bei allzu großem Feuchtigkeitsgehalt die Einwirkung des Kohlendioxyds auf Calciumhydroxyd gehemmt. Es ist erwiesen[4]), daß frischer Mörtel in einem Glasrohre einem Strome von Kohlendioxyd ausgesetzt, sich nach tagelangem Durchleiten nicht änderte, nasser Brei blieb und nur Spuren von Kohlendioxyd absorbierte, ferner daß Proben von Mörtel in einer mit feuchtem Kohlendioxyd gefüllten, nicht luftdicht verschlossenen Flasche eingehängt, nach acht Tagen noch so weich wie am Anfange waren, und noch nicht ganz 1 v. H. ihres Gewichtes an Kohlendioxyd absorbiert hatten.

Die Ursache dieses Verhaltens muß darin erkannt werden, daß der Erhärtungsprozeß nicht nur durch die Aufnahme von Kohlendioxyd bedingt ist, sondern durch den ebenso wichtigen Vorgang einer Deshydratisierung, welche bei Anwesenheit von viel Wasser nur in mangelhafter Weise vor sich gehen kann. Demnach würde ein idealer Erhärtungsvorgang durch trockenes Calciumhydroxyd und trockenes Kohlendioxyd bei Anwesenheit von sehr wenig Wasser realisiert werden können. Nach Versuchen von Wolters[5]) zeigte es sich, daß der Wert der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen beiden Stoffen am größten war, wenn etwa 1 v. H. ungebundenes Wasser vorhanden war.

Als Stoff mit großer Oberfläche kommt bei dem Calciumhydroxyd jetzt ausschließlich Sand in Betracht, und zwar nicht feinkörniger, sondern möglichst scharfkantiger, welcher frei von ton- und humusartigen Bestandteilen sein soll; früher wurden auch andere Stoffe, Dolomitsand, zerstoßener Kalkstein, z. B. bei den römischen Bädern in Gelnhausen angewendet.

Man könnte sagen, daß Siliciumdioxyd hier als Katalysator im positiven Sinne wirksam ist, indem durch seine Anwesenheit die Reaktionsgeschwindigkeit der Kohlendioxydbindung beschleunigt wird, wie in analoger Weise fein verteiltes Platin oder Palladium die Oxydationsgeschwindigkeit beschleunigt. Jedenfalls aber wird durch die Gegenwart dieser feinzerteilten Substanzen eine größere Berührungsfläche und dadurch eine innigere Berührung des erhärtenden Stoffes mit dem Kohlendioxyd herbeigeführt.

Zu diesem Zwecke genügt es, Sand im Verhältnis 1 : 3 oder 4 Teilen Calciumhydroxyd hinzuzusetzen. Die Folge ist, daß ein höherer Festigkeitsgrad erreicht wird.

Die Vermutung, daß derselbe durch eine chemische Reaktion, etwa durch Bildung eines Calciumsilicats herbeigeführt würde, hat nicht bestätigt werden können. Dagegen ist die Eigenschaft des Calciumcarbonats, an siliciumhaltigen Stoffen mit großer Intensität festzuhaften, bekannt.

Es wäre ja die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit eine so minimale wäre, daß erst nach einer Reihe von Jahrzehnten eine analytisch nachweisbare Silicatbildung erfolgte; indessen haben die Analysen auch sehr alter Mörtel ein einwandsfreies Resultat nicht ergeben; zwar hat aufgeschlossene Kieselsäure nachgewiesen werden können; aber es erhebt sich sofort die Frage, ob dieselbe nicht ihr Vorhandensein einem etwaigen Gehalt des Mörtels an puzzuolanartigen Stoffen verdankt.

2. Calciumsulfat $CaSO_4$, $\frac{1}{2}H_2O$ und $CaSO_4$.

Zwei Modifikationen des Calciumsulfats, das Hemihydrat, $CaSO_4$, $\frac{1}{2}H_2O$, der Stuckgips, und eine anhydridische Modifikation, $CaSO_4$, der Estrichgips, werden als Luftmörtel verwendet.

Darstellung: Beide Modifikationen werden aus dem natürlichen Dihydrat, $CaSO_4 + 2aq$, durch Brennen hergestellt: der Umwandlungspunkt[6]) des Dihydrats in das Hemihydrat liegt bei 107,3°, von van't Hoff mit Recht als Schmelzpunkt bezeichnet.

$$CaSO_4, 2H_2O \underset{}{\overset{107,3^0}{\rightleftarrows}} CaSO_4, \tfrac{1}{2}H_2O + 1\tfrac{1}{2}H_2O.$$

In technischen Betrieben soll die Temperatur 130° nicht überschreiten, weil oberhalb derselben eine andere anhydridische Modifikation, der sog. totgebrannte Gips, gebildet wird, welcher zwar die Fähigkeit zur Hydratation und zur Erhärtung, letztere allerdings erst nach sehr langer Zeit besitzt, aber

dadurch charakterisiert ist, daß er zum Gießen oder Stampfen nicht mehr brauchbar ist, demnach sich nicht zu Verwendungszwecken eignet, welche das Hemihydrat, den Stuckgips, und den Estrichgips, auszeichnen.

Tatsächlich wird aber, sowohl in den technischen Ring- wie rotierenden Öfen, infolge inkonstanter Temperatur, sowohl das Hemihydrat mit oft sehr großer, für technische Zwecke unbrauchbarer Hydratationsgeschwindigkeit als auch die anhydridische Modifikation („totgebrannte") erhalten, so daß erst nach passendem Vermischen beider Arten, indem die zweite als negativer Katalysator die Hydratationsgeschwindigkeit der zweiten verzögert, das brauchbare, gewünschte Produkt mit einer Hydratationszeit von 8′—10′ resultiert.

Der Estrichgips wird durch Brennen bei viel höherer Temperatur aus dem Dihydrat hergestellt; die Brenntemperatur ist in den einzelnen Betrieben sehr verschieden; doch ist erwiesen[7], daß es im wesentlichen darauf ankommt, den Gips genügend hoch zu brennen, so daß er seine besonderen Eigenschaften, die er im zu schwach gebrannten Zustande zeigt, verliert. Der in den Fabriken zur Herstellung von Estrich usw. benutzte Gips ist infolge der inkonstanten Brenntemperatur ein Gemenge von verschiedenen wasserfreien Modifikationen.

G. Feichtinger gibt folgende zwei anhydridische Modifikationen des Gipses an:

a) bei höchstens 200° entwässert, mit Wasser rasch erstarrend;
b) bei 400—500°, bezw. Rotglut entwässert, das Wasser langsam aufnehmend, aber hydraulisch erhärtend.

Ferner werden auch noch einige andere wasserfreie Modifikationen genannt; die Ursache dieses Phänomens läßt sich darin erkennen, daß das wasserfreie Calciumsulfat, etwa von 130° an bis zur beginnenden Zersetzung eine chemische Verbindung darstellt, welche bei wachsender Temperatur eine stetige Veränderung ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften erfährt.

Der Betrag der Hydratationsgeschwindigkeit des technisch hergestellten Estrichgipses ist eine sehr geringe; durch größere Feinung kann er erhöht werden, indem mit der Verkleinerung der Korngröße auch der Wert des Lösungsdruckes wächst.

So kann bei dem Gips[8], bei welchem die Löslichkeit 0,2 Proz. beträgt, die Vermehrung derselben bei größtmöglicher Feinung 20 Proz. ausmachen; ein Umstand, welcher auch für den Betrag der Hydratationsgeschwindigkeit des Portlandzementes (s. dort) von Bedeutung ist.

Die Hydratationsgeschwindigkeit sowohl des Stuck- wie des Estrichgipses wird durch positive und negative Katalysatoren, welche zugleich elektrolytische Salzlösungen sind, beeinflußt; die Ursache dieses Einflusses ist in der Vergrößerung oder Verringerung des Lösungsdruckes beider Modifikationen in diesen verdünnten Salzlösungen zu suchen.

Tabelle:

	Hemihydrat (Stuckgips)	Anhydridische Modifikation (Estrichgips)
$NaCl$	+	+
NH_4Cl	+	—
$CaCl_2$	0	—

	Hemihydrat (Stuckgips)	Anhydridische Modifikation (Estrichgips)
$MgCl_2$	+	—
$AlCl_3$	+	—
$K_2Cr_2O_7$ . . .	+	—
K_2SO_4	+	+
$Al_2(SO_4)_3$ . . .	+	+
KNO_3	+	+
$Na_2B_4O_7 + 10aq$	—	—

Das +Zeichen deutet die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigende, das —Zeichen die dieselbe verzögernde Eigenschaft des betreffenden Stoffes an, eine o seine Wirkungslosigkeit.

Die Hydratationsgeschwindigkeit ist um so größer, je größer der Lösungsdruck dem Wasser gegenüber ist; daher hat Löslichkeitsvermehrung durch Zusätze (Katalysatoren) Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit, Löslichkeitsverminderung Verzögerung zur Folge.[9] Dem Löslichkeitsmaximum entspricht auch der Maximalwert der Hydratationsgeschwindigkeit. Daraus ergibt sich, daß der sich hydratisierende Gips erst in Lösung gehen muß, ehe die Reaktion mit dem Wasser erfolgen kann.

Als Ursache der Löslichkeitsvermehrung kann man für die Fälle, welche der Theorie nicht entsprechen, nicht mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes erklärt werden können, z. B. für Natriumsulfat, Natriumchlorid, eine Bildung komplexer Ionen, für die Löslichkeitsverringerung eine Kondensation der Lösungsmittel vermuten.[10]

Nach Überschreitung des Löslichkeitsproduktes erfolgt die kristallinische Abscheidung aus der gesättigten Lösung, welcher in der eigentlichen, langandauernden Erhärtungsperiode eine gegenseitige Verwachsung und Verklammerung der Kristalle, welche auch etwaige, nichthydratisierte Bestandteile umfaßt, sich anschließt.

Trotzdem ist der nun folgende Erhärtungsprozeß nicht bloß auf eine Verfilzung der Gipskristalle zurückzuführen. Schon Knapp[11] hat darauf aufmerksam gemacht, daß die Tatsache, daß der gebrannte Gips Hydratwasser aufnimmt, an sich gar keine Erklärung der anderen Erscheinung enthält, daß der als Mehl mit Wasser angerührte Gips zu einer zusammenhängenden Masse erstarrt. Ebensogut könnten die einzelnen Stäubchen von gebranntem Gips nach der Aufnahme mit Wasser getrennt bleiben, in dem eben ein Brei von gebranntem Gips mit Wasser lediglich in einen solchen aus wasserhaltigem Gips mit Wasser überginge.

Als letzte Ursache des Erhärtungsvorgangs ist vielmehr die Bildung einer verdünnten, festen Lösung des Calciumsulfats in Wasser anzusehen; Kristallisation und Verfilzung der Kristalle sind nur äußere Zeichen dafür, daß eine verdünnte, feste Lösung entstanden ist.

Einige Argumente für diese Behauptung liegen darin, daß der Erhärtungsprozeß des Dihydrats trotz der vorhandenen, nötigen Wassermenge in Gelatinelösung[12] ausbleibt, weil in diesem kolloidalen Medium die gegenseitige, molekulare Durchdringung der Komponenten, wie sie den festen Lösungen eigentümlich ist, nicht stattfinden kann; ferner darin, daß entwässerter Gips aus 80 v. H. Alkohol zwar das Wasser aufnimmt, aber einen Schlamm bildet, welcher nicht erstarrt, weil das Lösungsmittel des Gipses fehlt; endlich in den Auswitterungen und Ausblühungen löslicher Salze.

Auswitterungen (Mauerfraß). Auswitterungen oder Ausblühungen, welche bei allen Mörtelmaterialien vorkommen, rühren meistens von löslichen Salzen her, welche in dem Anmachewasser enthalten sind. Wird kochsalzhaltiges Wasser verwendet, so bestehen sie z. B. bei dem Gips in dem durch Umsetzung entstandenen, unter Volumenvermehrung auskristallisierenden Natriumsulfat und dem hygroskopischen Chlorcalcium. Doch können auch lösliche Bodensalze, Nitrate, herrührend von organischen, stickstoffhaltigen Substanzen (Urin etc.), welche mit der Feuchtigkeit in dem porösen Mauerwerk aufsteigen, die Ursache der Auswitterungen sein.

Der natürliche Anhydrit ist ohne weiteres nicht zu einer Hydratations- und Erhärtungsreaktion befähigt; er erlangt sie aber durch Zusatz von positiven Katalysatoren, wie Natrium, Kalium- und Ammoniumsulfat, Kaliumnitrat, Kaliumdichromat.

Während bei der Hydratation des Stuckgipses eine Volumenvergrößerung stattfindet, welche ungefähr 1 Proz. linear beträgt, so daß die feinsten Einzelheiten von Formen etc. ausgefüllt werden, ist bei dem Hydratations- und Erhärtungsvorgange des Estrichgipses eine Volumenverkleinerung zu beobachten.

Bei dem „Brennen" des Dihydrats, besonders zu Estrichgips sollte vermieden werden, daß durch Reduktion der Kohle auf den Gips Calciumsulfid gebildet wird, welches bei der Hydratation als negativer Katalysator wirksam ist.

Um diesem Übelstand abzuhelfen, sind in letzter Zeit Brennöfen [13]) konstruiert worden, bei welchen das Brenngut nicht in direkter Berührung mit der Flamme steht.

Von Gay-Lussac [14]) rührt die Beobachtung her, daß die relative Härte des Gipses im geraden Verhältnisse zu der Härte des Gipses vor dem Brennen steht; dichte Gipssteine liefern einen harten und dichten Guß, weiche Steine einen weniger dichten.

Der „gebrannte" Gips nimmt gleich nach dem Erhitzen eine schwach bläuliche Färbung an, welche er nach einiger Zeit wieder verliert, wie ja auch bei anderen Stoffen, z. B. Bleioxyd, Zinnoxyd, eine allmähliche Steigerung der Farbintensität bei Temperaturerhöhung zu beobachten ist. Die Ursachen dieser Farbenvertiefungen bei zunehmender Temperatur sind bis jetzt nicht aufgeklärt.

Endlich ist noch erwähnenswert, daß auch das Dihydrat ohne vorausgegangenes „Brennen" einer Erhärtung zugänglich ist, bei Zusatz von Lösungen von Kaliumsulfat und Kaliumcarbonat; bei Verwendung von konzentrierten Lösungen dieser Salze ist der Betrag der Hydratationsgeschwindigkeit größer als im Falle des Hemihydrats ohne irgendwelchen Zusatz. Als Ursache ist die Bildung einer Doppelverbindung, der Formel $CaSO_4$, K_2SO_4, H_2O entsprechend, welche als Salz einer Ditetrahydroxylschwefelsäure aufgefaßt werden kann und Konstitutionswasser enthält, erkannt worden.

Stuckgips, welcher längere Zeit, 8—10 Jahre, aufbewahrt worden ist, wandelt sich teilweise um in Anhydrit und Dihydrat. [15])

Das Hemihydrat gelangt zur Verwendung bei Modell- und Stuckaturarbeiten, dient ferner chirurgischen Zwecken; der Estrichgips wird zur Herstellung von Estrich, bei welchem meistens eine 3—5 cm dicke Schicht Gips mit einer 1—2 cm dicken Kiesschicht abwechselt, von Gipsdielen,

Rabitzbau benutzt. In alten Harzer Burgen ist Estrichgips als Mörtel aufzufinden, welcher einen ganz besonders hohen Erhärtungsgrad erreicht hat.

Die Härte des Gipses ist nach der mineralogischen Härteskala gleich 2; um seinen Härtegrad zu erhöhen, werden Wasserglaslösung, Kieselfluorwasserstoffsäure, Fluosilicate und Alaun (Alaunisieren) angewendet, ferner flüssige Stearinsäure und in Petroleumäther gelöstes Paraffin (Elfenbeinmasse); doch haben letztere Mittel eine höchst unästhetisch wirkende Gelbfärbung zur Folge.

B. Hydraulische Mörtel.

Das charakteristische Merkmal derselben ist ihre Widerstandsfähigkeit gegen das Wasser; ihrer Zusammensetzung und Herstellungsart nach lassen sich folgende drei Arten unterscheiden:

1. Romanzemente: Sie werden aus tonreichem Mergel durch „Brennen" unterhalb der Sinterungsgrenze hergestellt; die Dissoziation des Calciumcarbonats soll dabei eine möglichst vollständige sein; sie enthalten mehr freies, nicht im Zustande der festen Lösung mit den anderen siliciumtonhaltigen Bestandteilen befindliches Calciumoxyd als der Portlandzement; ein anderer Teil derselben ist an Kieselsäure und Tonerde gebunden. Enthält der Mörtel zum größten Teile ganz freies, im Zustande des Ätzkalkes befindliches Calciumoxyd, so wird er als hydraulischer Kalk bezeichnet.

Der Unterschied in der Zusammensetzung beider Arten macht sich bei Berührung mit dem Wasser bemerkbar; während der hydraulische Kalk in der gleichen Weise wie Ätzkalk „gelöscht" werden kann, so ist der Romanzement einem Hydratationsvorgange erst nach der Feinung zugänglich, welcher an den der Puzzuolane und der Portlandzemente erinnert.

2. Puzzuolane: Der wesentliche Unterschied von den Romanzementen besteht darin, daß ihnen Calciumoxyd bezw. Hydroxyd zugesetzt werden muß, um sie zu einem Hydratations- und Erhärtungsvorgang zu befähigen. Im übrigen sind diese hydraulischen Mörtel entweder in der Natur vorkommende vulkanische Stoffe oder ähnlich zusammengesetzte „gebrannte" Silicate (Hochofenschlacken).

3. Portlandzemente: Während bei den Puzzuolanen die siliciumtonhaltigen Bestandteile infolge eines natürlichen pyrochemischen Vorgangs sich in einem aufgeschlossenen reaktionsfähigen Zustand befinden, ist das zunächst bei dem Rohmaterial des Portlandzements nicht der Fall. Es bedarf einer längeren Erhitzung bei ca. 1400° bis zum Sinterungspunkt, um die siliciumtonhaltigen Bestandteile desselben in den Zustand zu überführen, in welchem sich die Puzzuolane ohne weiteres vorfinden.

Das Rohmaterial des Portlandzements besteht aus einer innigen Mischung von kalk- und tonhaltigen Stoffen. Die Definition des Portlandzements, welche der Verein Deutscher Portlandzementfabrikanten aufgestellt hat (1904), lautet: Portlandzement ist ein hydraulisches Bindemittel von nicht unter 3,1 spez. Gew., bezogen auf den geglühten Zustand, und mit nicht weniger als 1,7 Gew.-Teilen Kalk auf 1 Gew.-Teil Kieselsäure, Tonerde, Eisenoxyd, hervorgegangen aus einer innigen Mischung der Rohstoffe durch Brennen bis mindestens zur Sinterung und darauf folgender Zerkleinerung bis zur Mahlfeinheit.

1. Romanzemente (hydraulische Kalke): Dieselben sind seit dem Jahre 1796 bekannt; das beste Ausgangsmaterial bilden die Kalkmergelnieren, welche in Deutschland im oberbayrischen Gebirge und in Tirol,

ferner an der französischen Meeresküste bei Boulogne und an der englischen Küste am Kanal angetroffen werden.

Sie enthalten folgende Verbindungen, welche durch ihre Löslichkeit oder Unlöslichkeit in Salzsäure charakterisiert sind:

Calciumcarbonat	63,45	Proz.
Magnesiumcarbonat	1,50	„
Eisen oder Manganoxyd	9,40	„
Calciumphosphat	2,50	„
Tonerdesilicate	22,00	„
Kaliverbindungon	1,15	„ [16])

Durch das „Brennen“, welches entweder in kontinuierlichen Öfen oder in Schachtöfen geschieht, wird ein ähnlicher pyrochemischer Prozeß wie bei dem Brennen des Portlandzements herbeigeführt. Doch liegt die Temperatur bei ersterem Vorgange bedeutend niedriger; die Erhitzung soll an die Dissoziationstemperatur des Calciumcarbonats heranreichen, aber sie nicht überschreiten. Tatsächlich sind die Brenntemperaturen in den verschiedenen Werken sehr verschiedene; nach neueren Messungen etwa bei Segerkegel 3—4 ca. 1170—1210°.

Die pyrochemische Reaktion besteht darin, daß durch die Erhitzung die siliciumhaltigen Bestandteile der Romanzemente aufgeschlossen und in einen reaktionsfähigen Zustand versetzt werden; ein Vorgang, welcher durch das freigewordene Calciumoxyd unterstützt wird. Dieses ist die pyrochemische vorbereitende Phase, welche den Grund zur späteren Hydratation und Erhärtungsreaktion legt. Doch darf die Temperatur nicht die Schmelzpunkte des Stoffgemisches überschreiten: solche Romanzemente sind technisch wertlos [17]); insofern als sie keine selbständigen hydraulischen Funktionen mehr besitzen.

Es ist wahrscheinlich, daß der Teil des Calciumoxyds, welcher sich mit den siliciumhaltigen Verbindungen im Zustande der festen Lösung befindet, einen integrierenden Bestandteil auch des Erhärtungsprozesses der Romanzemente bildet.

Das feinstens gemahlene fertige Produkt ist braunrot bis gelblichgrau, hat den Analysen nach folgende Zusammensetzung:

In HCl löslich	I.	II.
Calciumoxyd	46,07	47,53
Magnesiumoxyd	0,90	2,04
Manganoxyd	—	0,56
Eisenoxyd	5,00	7,34
Tonerde	7,13	1,15
Kohlendioxyd	1,38	5,58
Phosphorsäure	—	—
Schwefelsäure	1,96	0,40
Kali	0,25	0,48
Natron	0,56	0,60
in HCl unlöslich		
Eisenoxyd	0,58	0,80
Tonerde	0,36	0,60
Kieselsäure	34,07	28,56
Wasser	1,47	1,20
	99,75	99,84 [18])

Im allgemeinen ist die Hydratationsgeschwindigkeit der Romanzemente größer als bei den Puzzuolanen und Portlandzementen; es mag das daher rühren, daß das noch nicht gebundene Calciumhydroxyd die Hydratationsgeschwindigkeit stark beschleunigt (siehe auch bei Hochofenschlacken). Ist der Überschuß an demselben sehr groß, so erfolgt die Hydratation in ähnlicher Weise wie bei dem Ätzkalk. Ferner kann auch die Hydratationsgeschwindigkeit durch verschiedene Stoffe, als positive und negative Katalysatoren, beschleunigt und verzögert werden, welche den Lösungsdruck der Romanzemente diesen verdünnten Lösungen gegenüber ändern (s. später).

---

2. Puzzuolane. Wie der Name andeutet, wurden die Puzzuolane zuerst bei Puteoli (Puzzuoli) am Meerbusen von Bajae und Neapel aufgefunden und nach Vitruv von den alten Römern zu Hafenbauten usw. verwendet. Lange Zeit hindurch der Vergessenheit preisgegeben, werden sie seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts wieder in ausgedehnterem Maße benutzt.

Zu ihnen sind ferner die Trasse, welche sich besonders in der Eifel vorfinden und die Santorinerde von den griechischen Inseln Santorin und Therasia zu zählen. Alle drei Stoffe sind ihrer Natur und Entstehung nach höchst ähnliche Gebilde, sie gehören der Trachytformation an und verdanken ihre Entstehung submaritimen Eruptionen; sie sind vulkanisches Tuffgestein; und zwar sind bei den Puzzuolanen und Trassen die Zersetzungsreaktionen weiter fortgeschritten als bei der Santorinerde, da letztere in geringerem Maße als jene durch Säuren zersetzbar ist.

Ihre Zusammensetzung ist nach den vorliegenden Analysen die folgende:

In HCl löslich	1. Italienische Puzzuolane	2. Trasse	3. Santorinerde [19])
Kieselsäure	10,24	8,2	Spur
Tonerde	9,00	5,2	1,36
Eisenoxyd	4,76	4,3	1,41
Kalk	1,90	2,2	0,40
Magnesia	—	0,9	0,23
Kali	1,50	2,8	—
Natron	1,50	2,8	—
Wasser	—	6,1	4,06
in HCl unlöslich			
Kieselsäure	48,89	44,0	66,37
Tonerde	12,27	10,0	12,36
Eisenoxyd	—	7,1	2,90
Kalk	—	4,5	2,58
Magnesia	—	1,6	1,06
Kali	2,87	2,8	2,83
Natron	6,23	1,1	4,22

Das wesentlichste Merkmal dieser drei hydraulischen Mörtelarten, welches sie leicht von den Roman- und Portlandzementen unterscheiden läßt, ist, daß sich zwar ihre siliciumtonhaltigen Bestandteile, da sie eine natürliche pyrochemische Phase durchlaufen haben, bereits in einem aufgeschlossenen, reaktionsfähigen Stadium befinden, — doch dürfte die obere Temperaturgrenze, bei welchen ihre Bildung stattgefunden hat, nicht an die Temperatur heranreichen, bei welcher — etwa 1400° — der gleiche pyrochemische Aufschluß

bei den Portlandzementklinkern eintritt — ihnen aber, um sie zu einer Hydratations- und Erhärtungsreaktion zu befähigen, Calciumhydroxyd zugesetzt werden muß.

Diese Mischungen bestehen für die Puzzuolane in 2 Teilen Calciumhydroxyd und 3 Teilen Puzzuolanerde, für die Trasse in 1 Teil Calciumhydroxyd und 2 Teilen Traß.

Einige Differenzen in den Eigenschaften der drei Mörtelarten sind bemerkenswert; außer der in manchen Punkten abweichenden Zusammensetzung, wie sie mit Hilfe der Analyse ermittelt werden kann, ist ihr Verhalten dem Wasser gegenüber verschieden: obwohl allen die Eigenschaft gemeinsam ist, hydrolytisch gespalten zu werden, so erfolgt doch die Abscheidung der kollodialen Kieselsäure bei den Puzzuolanen und Trassen in weit geringerer Menge als bei den Portlandzementen; um diesen Übelstand nach Möglichkeit zu beseitigen, empfiehlt es sich, aus diesem Grunde für Bauten im Meereswasser an Stelle der künstlichen hydraulischen Mörtel die natürlichen zur Anwendung zu bringen.

Zugleich gestattet dieses Verhalten einen Rückschluß auf die Eigenschaften der in beiden Stoffgattungen enthaltenen Silicate, insofern als die in den Puzzuolanen und Trassen enthaltenen siliciumhaltigen Bestandteile der Hydrolysationsenergie des Wassers einen größeren Widerstand entgegenzusetzen in der Lage sind, als die in den Portlandzementen.

Dagegen besitzen alle drei Mörtelgattungen die gemeinsame Eigenschaft, daß der Betrag ihrer Hydratationsgeschwindigkeit im allgemeinen geringer als die der Portlandzemente ist, und daß erstere an der Luft nicht den Festigkeitsgrad der Portlandzemente erreichen.[20])

Bei diesen drei hydraulischen Mörteln ist ein Punkt vorhanden, welcher noch näherer Aufklärung bedarf. Es ist nämlich beobachtet worden, daß diese drei natürlichen Zemente, wenn man sie bis zur Austreibung des Wassers, welches z. B. in den Trassen bis zu 12 Proz. enthalten sein kann, erhitzt, die Fähigkeit zur Erhärtung fast vollständig verlieren. Es ergibt sich daraus, daß die Ansicht G. Feichtingers, welcher die Ursache des Erhärtungsvorgangs in einer Verbindung des Kalks mit der Kieselsäure erkennen wollte, nicht in erschöpfender Weise diesen Beobachtungen Rechnung trägt.

Denn es ist nicht einzusehen, warum nicht auch ohne Gehalt an Wasser diese die Erhärtung bewirken sollende Verbindung sich bilden kann.

Zu diesen drei Mörtelgattungen sind ferner die Hochofenschlacken zu zählen, deren Zusammensetzung der Analyse[21]) nach die folgende ist:

	I.	II.
Kieselsäure	50,00	55,20
Tonerde	18,60	19,20
Kalk	26,40	19,20
Magnesia	2,00	1,40
Manganoxyd	—	1,40
Eisenoxydul	2,40	3,40
Kali u. Schwefel	Spuren	Spuren
	99,40	99,80

Sie werden als stark basische Metasilicate aufgefaßt[22]); auffallend und vielleicht einiges Licht auf den Härtungsprozeß aller hydraulischen Mörtel werfend ist die Tatsache, daß diese Hochofenschlacken bei langsamer Ab-

kühlung zerfallen, dagegen rasch abgekühlt hydraulische Funktionen erhalten. Hier wird eine Analogie mit dem Härtungsprozeß des Eisens bemerkbar insofern, als das im Zustande der festen Lösung befindliche Calciumoxyd bezw. Hydroxyd dieselbe Rolle wie bei dem zweiten Vorgange die Härtungskohle spielt.[23])

Der Wert der Hydratationsgeschwindigkeit der mit Hochofenschlacken hergestellten Mörtel ist ebenfalls gering; er kann indessen durch die Gegenwart positiver Katalysatoren erhöht werden; besonders wirksam hat sich Kalkmilch erwiesen.

3. Portlandzemente: Im Gegensatz zu den Puzzuolanen einerseits befinden sich die silicium- und tonhaltigen Bestandteile der Portlandzemente nicht in dem aufgeschlossenen, reaktionsfähigen Zustande von vornherein, in welchem jene sich befinden, müssen vielmehr, um in denselben zu gelangen, eine pyrochemische Phase durchlaufen; andererseits, im Gegensatz zu den Romanzementen, muß ihnen das zur Hydratation und Erhärtung notwendige Calciumoxyd hinzugefügt werden; es geschieht dies in der Form von Calciumcarbonat.

Demnach sind die Bestandteile des Rohmaterials der Portlandzemente Tone und tonhaltige Mergel und Kalkstein (Kreide, Wiesenkalk). Brauchbare Tone haben folgende Zusammensetzung[24]):

	I.	II.	III.
Kieselsäure	68,45	60,00	59,25
Tonerde	11,64	22,22	23,12
Eisenoxyd	14,80	8,99	8,53
Kalk	9,75	4,18	—
Magnesia	—	1,60	2,80
Kali	1,90	1,49	1,87
Natron	2,10	0,72	1,60
Gips	—	0,89	2,73

Ausnahmsweise können auch stark kalkhaltige Mergel ohne weiteren Zusatz von Calciumcarbonat angewendet werden. Die Kalksteine sollen keinen großen Gehalt an Magnesiumcarbonat aufweisen, da in dem fertigen Produkt der Gehalt an Magnesiumoxyd etwa 3 Proz. nicht überschreiten soll. In bezug auf den Hydratations- und Erhärtungsvorgang der Portlandzemente ist Magnesia dem Calciumoxyd nicht gleichwertig.

Aspdin war der erste, welcher empirisch das richtige Mischungsverhältnis zwischen Ton und Kalkstein ermittelte und Portlandzemente herstellte (1824); 1850 wurde in Deutschland das erste Portlandzementwerk von Gieron bei Stettin errichtet.

Die Rohmaterialien können drei verschiedenen Verfahren unterworfen werden; sie können als trocknes Pulver (trockenes Verfahren), zweitens nach dem Schlämmen des einen Bestandteiles mit dem trocknen Pulver des andern (halbnasses Verfahren) und drittens nach dem Schlämmen von Kalkstein und Ton gemischt werden (nasses Verfahren), alsdann werden Steine geformt, getrocknet und gebrannt.

Das Wesentliche ist dabei, daß eine gleichmäßige Mischung und Zerteilung der Rohmaterialien erreicht wird. Durch die Feinung wird eine Erhöhung der Reaktionsfähigkeit erzielt, und in der pyrochemischen Phase erfolgt der Aufschluß der Silicate um so leichter, je mehr Berührungsflächen derselben mit dem Calciumoxyd vorhanden sind.

Mischungen: Empirisch sind folgende Mischungen von Kalk und Ton als brauchbar gefunden worden:

Der Zement soll auf 80 Äquivalente SiO_2 210—230 Äquivalente CaO und 15—25 Äquivalente Al_2O_3 und Fe_2O_3 enthalten. Ein Zuviel an Calciumoxyd ist ebenso schädlich als ein Zuwenig; im ersten Fall tritt „Treiben", im zweiten Zerfallen ein. Demnach sind die Mischungen auf 76—78 Proz. $CaCO_3$ und 20—24 Proz. Silicate einzustellen. Nach einer anderen empirisch geprüften Methode stellt man die Mischung so zusammen, daß auf das Siliciumdioxyd im Ton das Fünffache an Kalkstein, und auf die Tonerde im Ton das Zweifache an Kalkstein kommt. Dabei ist der Gehalt an Silicaten, $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$, im Kalkstein zu berücksichtigen. Enthält der Ton $CaCO_3$, so ist dieser Gehalt in Rechnung zu bringen. Besonders ist darauf zu achten, daß die Zemente die nötige Menge Fe_2O_3, mindestens 3 Proz., enthalten. Tadellose Portlandzemente „bestehen" der Analyse nach in der Regel aus:

Glühverlust:	0— 2	Proz.
SiO_2:	15—20	„
Al_2O_3	3— 8	„
Fe_2O_3:	3— 6	„
CaO:	58—64	„
MgO:	0— 4	„
K_2O etc.:	0— 2	„
SO_3	0— 2	„

Von größter Bedeutung ist, daß sich das Calciumoxyd, welches mit den siliciumhaltigen Bestandteilen des Rohmaterials in den Zustand der festen Lösung überführt worden ist, in der richtigen Konzentration vorfindet.

Im Werdegange der Portlandzemente bis zur abgeschlossenen Erhärtung müssen vier verschiedene Zustände unterschieden und streng voneinander getrennt betrachtet werden: a) der pyrochemische Zustand (S. 192); b) die Feinung und das Lagern (S. 193); c) die Hydratation, welchem sich der Erhärtungsvorgang anschließt (S. 195); d) das Gebiet der vollständigen Reaktionslosigkeit nach vollendeter Erhärtung (S. 203).

a) Die pyrochemische Phase. Die nähere Kenntnis über den pyrochemischen Reaktionsverlauf oder -verläufe, da infolge inkonstanter Temperatur, etwa 1400 bis 2000°, verschiedenartige angenommen werden müssen, steht zurzeit noch aus und ist auf die oben angegebenen Vermutungen beschränkt. Besonders die Behauptungen über die Bildung wohl charakterisierter Verbindungen, welche später als Ursache des Erhärtungsvorgangs angesehen wird, ermangeln einer beweiskräftigen Begründung. In diesem Temperaturgebiete erfolgt die Sinterung. Die Eigenschaften der Stoffe im gesinterten Stadium sind aber wesentlich andere als im geschmolzenen. Die Sinterung ist nicht nur eine oberflächliche Schmelzung, sondern sie ist dadurch charakterisiert, daß Teile, sei es an einem einzelnen, homogenen Stoffe, sei es an einem inhomogenen Gemenge, sich bereits im geschmolzenen Aggregatzustande befinden, während andere Teile in der festen Formart noch verharren, und von den flüssigen durchtränkt werden; bei einem Gemenge, wie es die Rohmaterialien des Portlandzements darstellen, kommt hinzu, daß der bereits flüssige Anteil unter Schmelzpunkterniedrigung von der festen Substanz aufzunehmen vermag. Ein weiteres Kennzeichen ist, daß die Entfernung des Sinterungspunktes vom eigentlichen Schmelzpunkt bei einem

Stoffe, der von dem höchsten Schmelzpunkt eines Bestandteils eines Gemenges bald kleiner, bald größer, je nach der Natur der Stoffe sein kann.

Für die Wichtigkeit der während der Sinterungsphase sich abspielenden Vorgänge spricht es, daß in derselben der Höhepunkt der Erhärtungsfähigkeit erreicht wird, während sie bei Steigerung der Temperatur und Annäherung an die Schmelzpunkte wieder sinkt. Diese Vorgänge gipfeln aber in der Bildung der festen Lösung des Calciumoxyds in der Kieselsäure und der Tonerde.

Ferner verdient der Umstand Berücksichtigung, daß diese pyrochemischen Reaktionen nicht mit der Erreichung einer Maximaltemperatur ihr Ende finden, sondern noch jenseits dieser Grenze fortdauern. Nach dem Maupertuisschen Satze vom kleinsten Zwange, nach dem van't Hoffschen Gleichgewichtsgesetze[25]), dessen mathematischer Ausdruck

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{q}{2T^2}$$

ist, wird die Bildung von endothermischen Verbindungen angenommen werden müssen. Aber weitere Gesetzmäßigkeiten, welche diese Stoffe, im Übergangsstadium zwischen festem und flüssigem Aggregatzustande, betreffen, fehlen einstweilen noch.

Soviel steht nur fest, daß — außer der Dissoziation des Kalksteins —, die siliciumtonhaltigen Bestandteile infolge des Aufschlusses durch das Calciumoxyd in einen reaktionsfähigen Zustand gebracht werden, während ein Teil des Calciumoxyds eine feste Lösung mit ihnen bildet; es entsteht eine verdünnte feste Lösung des Calciumoxyds in den Silicaten, Ferraten, Aluminaten usw., und diese Bildung ist die spätere Ursache des Erhärtungsvorgangs.

Eine Ahnung dieses Tatbestands scheint bereits[26]) H. Frühling vorgeschwebt zu haben, wenn er über den erhärteten Zement aussagt, daß derselbe allgemein, und zwar chemisch wie physikalisch nur als ein dichtes Kalkhydrat wirkt. Es gelingt niemandem, die wasserhaltigen Kalksilicate, welche in der Natur vorkommen und welche man als Typen der erhärtenden Substanzen des Mörtels angenommen hat, durch Lösung eines Ammoniumsalzes zu zersetzen, während in der Regel der gesamte Kalkgehalt eines Zementmörtels, sei er aus Portland- oder Romanzement hergestellt, direkt zersetzend, dem Kalkhydrate ähnlich auf die Ammoniumsalzlösungen einwirkt. Dieses Verhalten in der Periode der Reaktionslosigkeit ist eben als notwendige Folge des in der pyrochemischen Phase erreichten Zustands anzusehen.

Das „Brennen" der getrockneten Zementsteine geschieht entweder in periodischen Schachtöfen oder in Öfen mit kontinuierlichem Brande. Der Nachteil der ersteren besteht darin, daß sie oft ein Produkt liefern, welches noch freies, in der Modifikation des Ätzkalkes befindliches Calciumoxyd enthält; die Folge ist bei der Hydratation eine starke Erwärmung und ein mangelhafter Erhärtungsvorgang.

Die Öfen mit kontinuierlichem Brande (Etageofen von Dietsch, Ringofen von Hoffmann) haben den Vorzug, daß Brennmaterial gespart werden kann. Beide Arten haben den gemeinsamen Fehler, daß das Brenngut in direkter Berührung mit dem Brennmaterial, der Flamme, steht, so daß ein wenig kontrollierbarer Einfluß derselben auf die pyrochemischen Reaktionsvorgänge stattfinden muß.

b) Die Feinung und das Lagern: Die gebrannten Klinker werden

auf Walz- oder Brechwerken zerkleinert, alsdann in Kugelmühlen zu staubfeinem Pulver gemahlen und gesiebt. Die Korngröße des Pulvers ist für den Hydratations- und Erhärtungsvorgang von der allergrößten Bedeutung; es ist erwiesen[27]), daß Zementkörner, welche ein Sieb von 900 Maschen auf 1 qcm bei dem Absieben nicht mehr passieren können, für denselben nicht in Betracht kommen.

Andererseits sind Körnchen, welche ein Sieb von 5000 Maschen auf 1 qcm passiert haben, am reaktionsfähigsten. Daher ist die Leistungsfähigkeit ein und desselben Portlandzements — abgesehen von seiner sonstigen Zusammensetzung — in vielen Fällen von dem Grade seiner mehr oder weniger feinen Verteilung abhängig.

Es beruht dieser Umstand darauf, daß außer der durch die kleinereren Zementpartikelchen bewirkten stärkeren Adhäsion die Reaktionsfähigkeit dem Wasser gegenüber eine viel größere geworden ist. Zugleich wird dadurch der Betrag der Hydratationsgeschwindigkeit erhöht, ungeachtet der sonstigen Zusammensetzung der Portlandzemente und etwaiger katalytischer Beeinflussung der ersteren. Wie nun überhaupt dem feinen zerteilten Stoffe die größere Löslichkeit zukommt, so ist auch den am besten gefeinten Portlandzementen ein höherer Lösungsdruck zuzuschreiben, welcher bei ihrer Hydratisierung insofern wesentlich eine Rolle spielt, als auch hier wie bei dem Gips die sich hydratisierenden Stoffe erst in Lösung gegangen sein müssen, ehe eine Wasserbindung erfolgen kann.

Aber auch für die in der Erhärtungsphase stattfindenden mechanischen Erhärtungsvorgänge — zwischen Stoffen im festen Aggregatzustande — ist der Grad der Feinung wertvoll; die Geschwindigkeit derselben muß mit zunehmender Feinung der festen Stoffe wachsen, demnach der erhärtete Zustand früher erreicht, und der Grad der Festigkeit (Druck- und Zugfestigkeit) erhöht werden.

An die Mahlung der Portlandzemente schließt sich in der Regel das länger und kürzer währende Lagern in Silos an. Es hat das den Vorteil und den Zweck, etwaigen allzu hohen Betrag der Hydratationsgeschwindigkeit zu mindern, was durch Aufnahme von Wasser und Kohlendioxyd geschieht. Doch wird der Wert der Lagerung für die Leistungsfähigkeit der Portlandzemente wohl oft überschätzt.

Zugleich findet eine Volumenänderung statt, welche mit einer Volumenverminderung beginnt und allmählich in ein Wachsen des Volumens übergeht.

Häufig nun hat sich der Übelstand herausgestellt, daß während des Lagerns der Betrag der Hydratationsgeschwindigkeit kleine oder große Änderungen aufwies, sogar der Sinn derselben sich umkehrte, so daß statt eines „Langsambinders“ ein „Schnellbinder“ an der Verwendungsstelle beobachtet wurde. Es liegt an der Verwendungsart des Portlandzements, daß meistens nur der eben beschriebene Fall die Aufmerksamkeit auf sich gezogen hat, obgleich das entgegengesetzte Verhalten (die Umwandlung eines „Schnellbinders“ in einen „Langsambinder“) sich nicht weniger häufig zeigen dürfte.

Als Ursachen sind bisher folgende Momente zur Geltung gebracht worden[28]): es kann während der Lagerung Selbstfeinung, ein weiterer, selbständiger Zerfall der Zementpartikelchen stattfinden; die Folge ist eine Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit (s. oben). Eine Zustandsänderung der Aluminate unter dem Einflusse der Luft kann die Veranlassung sein. Die Art der

Lagerung ist maßgebend, ob der Zement in dünnen Schichten, an trockner Luft oder in gewaltigen Massen bei größerer Luftfeuchtigkeit lagert. Endlich soll bei langandauernder Lagerung enormer Zementmassen eine größere Wärmeentwicklung und als Folge eine chemische Zersetzung stattfinden. Diese Beobachtungen weisen aber erst auf die Grundursache dieser Erscheinung hin, welche in der Bildung eines oder mehrerer positiver oder negativer Katalysatoren, welche den Lösungsdruck und damit die Hydratationsgeschwindigkeit ändern (s. später), zu suchen ist. Unterstützt wird diese Bildung durch die Selbstfeinung, durch die Unbeständigkeit der Aluminate, durch die Art und Weise der Lagerung, endlich durch die Wärmeentwicklung, und vielleicht auch durch den im Innern großer lagernder Zementmassen herrschenden Druck.

Schließlich ist lagernder Portlandzement in so ungeheurer Feinung kein im stabilen Gleichgewicht ruhendes Gebilde, etwa wie ein Kristallgemisch, sondern ununterbrochen ändert sich seine ‚Konstitution' infolge der in ihm stattfindenden Reaktionen.

Von den Stoffen, welche sich im lagernden Zement bilden und katalytisch wirksam sein können, kommen in erster Linie Alkali und Aluminiumverbindungen in Betracht.

Durch Zusatz oder Bildung von noch nicht 1 Proz. von Natroncarbonat oder Aluminiumsulfat wird ein „Langsambinder" in einen „Raschbinder" umgewandelt. Die Bildung des Natroncarbonats erfolgt aus alkalihaltigen Rohmaterialien; in der pyrochemischen Phase ist es in der Form des Oxyds vorhanden, und zwar ebensowie ein Teil des nicht gebundenen Calciumoxyds im Zustande der festen Lösung. Während der Lagerung vollzieht sich infolgedessen die Umwandlung in das Carbonat mit geringerer Geschwindigkeit als gewöhnlich.

Die Regel von der gemeinsamen Wirksamkeit zwei oder mehrerer Katalysatoren hat für alle diese Fälle Gültigkeit.

Die Ursachen dieser katalytischen Beeinflussungen sind auch hier in der Änderung der Lösungstension des Portlandzements dem Wasser und den Salzlösungen gegenüber zu suchen. (Siehe später.)

c) Hydratations- und Erhärtungsvorgang. Nach dem Lagern sind die Portlandzemente zur Verwendung fertig, welche auf ihren Hydratations- und Erhärtungsprozesse beruht. Beide Vorgänge sind voneinander zu trennen, wenn auch die Gebiete beider sich teilweise überdecken.

Über die Ursachen derselben sind zuerst von Fuchs[29]) Vermutungen ausgesprochen worden; nach demselben hat der Erhärtungsprozeß eine chemische Vereinigung zur Grundlage, welche zwischen der aufgeschlossenen Kieselerde und dem Kalkhydrat unter dem Einfluß des Wassers erfolgt; eine Theorie, welcher sich auch Pettenkofer anschloß.

Feichtinger[30]) ist der Ansicht, daß der Erhärtungsprozeß drei chemischen Wirkungen, welche alle drei eintreten müssen, zu verdanken ist, nämlich erstens der Hydratation der Kieselerde, der Silicate und des Ätzkalkes; zweitens der Verbindung der Silicate und der Kieselsäure mit Kalkhydrat, und drittens der Überführung des überschüssigen Calciumhydroxyds in Calciumcarbonat.

Nach Knapp[31]) sind folgende Bedingungen notwendig, damit eine Erhärtung eintritt; 1. es muß Wasser gebunden werden; 2. es darf keine allzu

große Wärmeentwickelung stattfinden, damit der Prozeß langsam verläuft; 3. die Menge des gebundenen Wassers ist dabei maßgebend; 4. ferner die Menge der zum Anmachen des Zements verwendeten Wassers; 5. die Korngröße der gepulverten Masse; 6. die Zeit der Einwirkung des Wassers; 7. der mechanische, der Ausdehnung entgegenwirkende Widerstand; 8. die Raumerfüllung und das Volumengewicht.

Le Chatelier[32]) bezeichnet eine bestimmte Reaktion als Ursache des Erhärtungsprozesses; nämlich die Umwandlung eines basischen Calciumsilicats mit Wasser in das wasserhaltige Silicat,

$$CaO,\ SiO_2,\ 2{,}5H_2O,$$

und Calciumhydroxyd, nach dem Schema:

$$(CaO)_3SiO_2 + Aq \longrightarrow CaO,\ SiO_2,\ 2{,}5H_2O + 2(CaO)H_2O.$$

Um noch einige neuere Ansichten meist in der Praxis stehender Forscher zu erwähnen, so schließt Tomei[33]), daß die Stabilität der kalkhaltigen Zusammensetzungen mit der Zeit zunimmt, und daß in dem Mörtel ein Teil der Kieselsäure eine Verbindung mit dem Kalk eingeht; A. Hauenschild[34]) erklärt in ähnlicher Weise den Erhärtungsprozeß, indem er annimmt, daß die „Affinität" des Kalkes zu der Kieselsäure mit der Zeit und zwar in dem Maße wächst, als die Silicate weniger basisch sind; nach Zulkowsky[35]) findet die hydraulische Abbindung durch die Einwirkung des Kalkes, welcher sich in freiem Zustande im Zement befindet, auf kalkhaltige Zusammensetzungen statt. Nach O. Rebuffat[36]) dagegen hat der Erhärtungsvorgang eher die Zersetzung eines basischen Produkts zur Grundlage, und Ljamin[37]) zieht den Schluß, daß während der Erhärtungsperiode Kalkhydrat in mit der Zeit zunehmender Menge ausgeschieden wird. Doch warnt O. Rebuffat davor, aus den analytischen Daten über die Zusammensetzung der Portlandzemente Folgerungen auf ihre hydratischen und erhärtenden Eigenschaften zu ziehen. Dagegen betrachtet Zulkowsky[38]) das Dicalciummetasilicat als hydraulische Masse, deren Umwandlungsvorgang nach dem Schema:

$$SiO_2 \cdot 2CaO + H_2O \longrightarrow CaO \cdot SiO_2 + Ca(OH)_2$$

als Erhärtung verursachender angesehen wird. Bei der Tonerde zerfallen die beiden Verbindungen $Al_2O_3 \cdot 2CaO$ und $Al_2O_3 \cdot CaO$ in Kalkhydrat und Tonerdedi- oder -monohydrat. Das sind nach Zulkowsky die hydraulischen Bestandteile der Portlandzemente.

A. Meyer[39]) sieht, indem er ein Calciumsilicat als in zwei Formen existierend annimmt, einmal als Orthosilicat, schematisch dargestellt durch

```
     O
    ·O>Ca
Si
    ·O
     O>Ca
```

und als Metasilicat

```
   /O—Ca\
Si--O     >O,
   \O—Ca/
```

letztere Verbindung allein, weil sie Calciumoxyd als anhydridartiges Gebilde gebunden enthält, für hydratisierbar an.

Nach Jex[40]) bewirken den Erhärtungsprozeß im Portlandzement die Kalkorthosilicate von der Zusammensetzung Ca_2SiO_4, welche sich aus den Kalk-

metasilicaten bei Gegenwart freien Kalkes bilden, in dem durch Einfluß des Wassers ein Molekül H_2O frei wird und ein Metasilicat entsteht.

Wie man erkennt, sind hinreichend Vermutungen über die Ursachen der Erhärtung des Portlandzements vorhanden; im allgemeinen gehen die Auffassungen der verschiedenen Forscher nach zwei Richtungen auseinander; während die einen die Ursachen des Erhärtungsprozesses in einer zunehmenden Vereinigungsfähigkeit der siliciumhaltigen und tonerdehaltigen Bestandteile mit dem Calciumoxyd und den daraus resultierenden, verschiedenen chemischen Verbindungen erblicken, finden die anderen eine zureichende Erklärung in der Zersetzung basischer Silicate und Abscheidung von Calciumhydroxyd. Allerdings haben die mikroskopischen Untersuchungen von Dünnschliffen des erhärteten Portlandzements ergeben, daß kristallisiertes Calciumhydroxyd vorhanden ist. Es würde zu weit führen, alle Versuche und Ansichten der Praktiker und Theoretiker an dieser Stelle wiederzugeben; sie haben meist ein negatives Resultat gehabt. Denn weder die zahlreichen vorliegenden Analysenresultate der Klinker und des erhärteten Portlandzements noch die Versuche, Calciumsilicate und andere Verbindungen für sich darzustellen und mit solchen im Portlandzement zu identifizieren, haben eine zureichende Antwort auf die Frage geben können, welchen Umständen der technisch so wichtige hydraulische Erhärtungsprozeß zu danken ist.

Bis jetzt galt das von Büsing und Schumann[41]) gebrauchte Wort:

Die Ursachen des Erhärtungsvorgangs sind bis jetzt noch nicht genügend aufgeklärt, es ist noch nicht festgestellt, ob die Erhärtung von einer bestimmten chemischen Verbindung ausgeht und von welcher, und welche chemische Umsetzungen bei der Erhärtung stattfinden;

und

es gibt ebensoviel Ansichten über den Erhärtungsprozeß der Portlandzemente, als Spezialisten sich mit diesem Gegenstand beschäftigt haben.

Was nun die Beziehungen zwischen dem Betrage der Hydratationsgeschwindigkeit und die Zusammensetzung der Rohmaterialien anbetrifft, so ist erwiesen, daß im allgemeinen tonreiche Materialien „raschbindende“, siliciumreiche „langsambindende“ Zemente liefern. Außerdem spielt die Brenntemperatur insofern eine Rolle, als durch sehr hohes und scharfes Brennen meist „raschbindende“ Zemente erzielt werden.

Es ist nun die Aufgabe nachträglicher Zusätze, die Hydratationsgeschwindigkeit der Portlandzemente, welche für die meisten Zwecke „langsam bindend“ gewünscht werden, zu verzögern. Als billigster negativer Katalysator dient in der Praxis das Dihydrat des Calciumsulfats, welches in der festen Formart zur Verwendung gelangt. Es beruht auf der Ursache der Wirkung negativer Katalysatoren, daß die verzögernde Tendenz des Gipses weit hinter der gelöster anderer Salze zurückbleibt. Büsing und Schumann[42]) führen die Wirkung teils auf mechanische, teils auf chemische Ursachen zurück; einmal löst sich der Gips im Mörtelwasser, um sich dann in äußerst feiner Verteilung auf die Zementpartikelchen niederzuschlagen, so daß er als schützende Hülle die chemische Einwirkung des Wassers verzögert und infolgedessen das Abbinden verlangsamt; ferner bildet sich durch Reaktion des Gipses mit den Bestandteilen des Zements beim Erhärten in Wasser Tonerdekalksulfat, welches unter Aufnahme von Wasser kristallisiert und hierbei sich stark ausdehnt. Daher darf der Gipszusatz 2 Proz. nicht überschreiten, wie das auch die vom preußischen Ministerium bestätigten

„Normen" vorschreiben. Bei Verwendung von Gips über 2 Proz. tritt unter Wasser übergroße Bildung von Tonerdekalksulfat ein, welches infolge Volumenvergrößerung eine Sprengung des im Erhärten begriffenen Zements hervorruft. Indessen trifft eine derartige Erklärung auf die übrigen positiven und negativen Katalysatoren nicht zu.

Außer einer großen Anzahl sich indifferent verhaltender Stoffe sind die folgenden, und zwar in verdünnten Lösungen, wirksam:

$NaCl$	o
$LiCl$	o
$CaCl_2$	+
$AlCl_3$	+
$K_2Cr_2O_7$	—
K_2SO_4	—
$Al_2(SO_4)_3$	+
$AlK(SO_4)_2 + 12H_2O$	+
K_2CO_3	+
Na_2CO_3	+
$Na_2B_4O_7 + 10H_2O$	—

Die Bedeutung der Zeichen ist die gleiche wie auf Seite 185. Die quantitativen Beziehungen, welche zwischen der Konzentration der verwendeten Lösungen und ihrer Wirkung auf die Hydratationsgeschwindigkeit bestehen, sind die folgenden: 1. es findet zwischen beiden eine angenäherte Proportionalität statt. 2. Besitzt die Hydratationsgeschwindigkeit an und für sich schon einen geringen Wert, so erzielt der Katalysator, möge er positiv oder negativ sein, eine größere Wirkung, als in den Fällen, in welchen die Hydratationszeit klein ist. 3. Die katalytische Beeinflussung ist für geringere und mittlere Zusätze relativ größer, als für sehr große Zusätze, gleichgültig, ob dieselben beschleunigender oder verzögernder Natur sind. 4. Einige dieser katalytischen Stoffe rufen, sobald eine bestimmte, von dem sich hydratisierenden Portlandzement und dem betreffenden Katalysator abhängige Grenze in bezug auf die Konzentration seiner Lösung erreicht ist, nunmehr statt einer Beschleunigung eine wiederum mit wachsender Konzentration der Lösungen steigende Verzögerung und umgekehrt hervor.

Positive Katalysatoren, wie Natroncarbonat und Aluminiumchlorid, welche in verdünnten Lösungen die Hydratationsgeschwindigkeit beschleunigen, werden von einer Konzentration von 6—7 Proz. an negativ, Natriumchlorid, in verdünnter Lösung indifferent, verzögert von 4proz. Lösungen an die Hydratationsgeschwindigkeit; Calciumchlorid, welches in verdünnter Lösung im negativen Sinne wirksam ist, wird in konzentrierten Lösungen von 9 Proz. positiv.[43])

Bei Gegenwart von zwei oder mehreren Katalysatoren gilt auch hier die Regel, daß ihre Wirkung teils additiv ist, teils die Katalysatoren sich gegenseitig abschwächen, in manchen Fällen so, daß Kompensation ihrer Wirkungen eintritt, endlich daß sie sich in ihrer Wirkung über die Summierung hinaus steigern können. Beispielsweise macht im Kali-Alaun der eine der Komponenten, $Al_2(SO_4)_3$, eine stark beschleunigende, der andere, K_2SO_4, eine verzögernde Beeinflussung geltend, so daß als Gesamtwirkung eine verminderte Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit erscheint.

Als Ursachen der Beschleunigung und Verzögerung der Hydratationsgeschwindigkeit durch diese katalytischen Substanzen, welche zugleich Elek-

trolyte sind, lassen sich Änderungen der Lösungstensionen der sich hydratisierenden Portlandzemente erkennen, und zwar so, daß Lösungsdrucksvergrößerung und Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit, Lösungsdrucksverringerung und Verzögerung in Parallelismus stehen. Es werden demnach diejenigen Portlandzemente den größeren Betrag der Hydratationsgeschwindigkeit aufweisen, welchen die größere Lösungstension dem Wasser gegenüber zuzuschreiben ist (sog. Schnellbinder) und umgekehrt (sog. Langsambinder).

Außerdem können einzelne Verbindungen der Portlandzemente selbst, in diesem Sinne katalytisch wirksam, ihren Lösungsdruck ändern; z. B. die leichter löslichen Aluminate, nach Le Chatelier[44]) ein basisches Calciumaluminat, welches nach dem Schema gebildet wird:

$$(CaO)_3;\ Al_2O_3 + CaO(H_2O) + Aq \longrightarrow (CaO)_4;\ Al_2O_3,\ 12H_2O.$$

Die Hydratationsreaktion selbst ist eine exotermische; die Erwärmung beträgt im höchsten Falle etwa 30°. Aus dem oben erwähnten Parallelismus ist auch hier der Schluß zu ziehen, daß der Portlandzement erst gelöst sein muß, ehe die Wasserbindungsreaktion erfolgt. Eine durchaus nicht naheliegende und selbstverständliche, aber mit zwingender Notwendigkeit aus den obigen Tatsachen sich ergebende Annahme.

Nach Überschreitung der verschiedenen Löslichkeitsprodukte erfolgt die zum Teil kristallinische Abscheidung der gelösten Stoffe, womit die Hydratisierung zu Ende geführt worden ist. Wahrscheinlich wird schon während der Hydratationszeit kolloidale Kieselsäure hydrolytisch abgespalten.

Einfluß der Temperatur: Die Hydratationsreaktion der Portlandzemente ist in bezug auf Temperaturänderung sehr empfindlich; ihre Geschwindigkeit wird mit ansteigender Temperatur beschleunigt, während eine Temperaturschwankung für die Erhärtungsreaktionen von geringerer Bedeutung ist.

Meerwasser als Hydratationswasser: Die Bestandteile des Meerwassers, als einer verdünnten elektrolytischen Lösung, werden im einzelnen folgenden Einfluß auf die Hydratationsgeschwindigkeit haben: die Chloride der Alkalien verhalten sich indifferent, die Sulfate der Alkalien und alkalischen Erden verzögern die Hydratationsgeschwindigkeit. Das sekundär entstandene, infolge Umsetzung mit Magnesiumchlorid und Magnesiumsulfat entstandene Calciumchlorid und Calciumsulfat erweisen sich ebenfalls als Verzögerer. Die oben erwähnte Gesetzmäßigkeit über die gleichzeitige Wirksamkeit mehrerer Katalysatoren findet hier Anwendung. Das Meerwasser, als Hydratationswasser verwendet, verzögert bald mehr, bald weniger die Hydratationsgeschwindigkeit, indem es den Lösungsdruck der Portlandzemente verringert.

Einwirkung des Meerwassers auf den erhärteten Portlandzement. Die bisher angestellten Versuche über die Einwirkung des Meerwassers auf den erhärteten Portlandzement haben Resultate gehabt, welche eine eindeutige Lösung nicht gestatteten. Man übersah dabei die physikalisch-chemischen Ursachen der Einwirkung. Viel wesentlicher als die erwähnte Umsetzung der im Portlandzement enthaltenen Calciumsalze mit den Magnesiumsalzen des Meerwassers ist der verschieden große Lösungsdruck der Portlandzemente gegen die elektrolytische Lösung des Meerwassers, in welchem die Konzentration der verschiedenen Kationen- und Anionengattungen eine variable ist. Besondere Aufmerksamkeit verdient der zur Verzögerung

der Hydratationsgeschwindigkeit den Portlandzementen hinzugefügte Gips, welcher in verdünnten Lösungen von Natriumchlorid, je nach ihrer Konzentration, löslich ist. Es ist daher notwendig, Portlandzement oder Beton mit einem anderen negativen Katalysator zu versetzen, oder bei Anwendung von Gips die unter Süßwasser bereits erhärteten Portlandzement- und Betonblöcke zu Meeresbauten zu verwenden.[45])

Das Treiben der Portlandzemente: Als Ursachen des „Treibens" sind zwei Ursachen im wesentlichen erkannt worden; einmal kann es daher rühren, daß der Gehalt an Magnesiumoxyd ca. 3 Proz. übersteigt; es findet dann eine Hydratisierung desselben mit geringer Geschwindigkeit statt. Zweitens kann in der pyrochemischen Phase bei ungenügender Temperatur ein unvollkommener Aufschluß der Silicate stattgefunden haben, so daß einige unbeständige Aluminatverbindungen gebildet werden, welche an der Luft zerfallen (Lufttreiben), oder es kann nicht genügend Calciumoxyd in den Zustand der festen Lösung mit den silicium- und tonerdehaltigen Bestandteilen überführt worden sein, so daß ein größerer Teil desselben in der Modifikation des gewöhnlichen Ätzkalkes vorhanden ist, welcher sich in Berührung mit Wasser „löscht" und zugleich eine Volumenvermehrung hervorruft (Wassertreiben) und Sprengung der zusammenhängenden Masse, wie bei einem Prozentgehalt von ca. 3 Proz. Magnesia, verursacht.

Auch die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Erhärtungsvorgänge vollziehen, setzt mit einem hohem Betrage ein, um ganz allmählich den Nullwert zu erreichen; es können Jahre darüber vergehen, ehe vollständige Reaktionslosigkeit eingetreten ist. Diese Vorgänge bilden ein gutes Beispiel für Vorgänge zwischen Stoffen im festen Aggregatzustande überhaupt, welche so langsam verlaufen, daß eine experimentelle Untersuchung unmöglich wird, und Wochen und Jahre vergehen können, ehe eine Wirkung als Folge solcher Reaktionen sichtbar wird.[46])

Die Erfahrung hat gezeigt, daß bei den Portlandzementen, bei denen die Hydratationsgeschwindigkeit einen hohen Wert besitzt, die Geschwindigkeit der Erhärtungsreaktionen kleiner als jene ist.

Über den Verlauf der einzelnen Erhärtungsreaktionen bestehen die schon erwähnten Hypothesen: für die Erhärtungsphase ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt worden, welche Umsetzungen, Verbindungen und Trennungen stattfinden, und welche bisher angenommenen stöchiometrischen Kombinationen, wie Aluminiumkalksilicat, Calciumtrisilicat, Aluminiumhydrosilicat usw. den integrierenden Bestandteil des Erhärtens bilden. Zweifellos aber findet eine Konstitutionsänderung im erhärtenden Portlandzement statt.

Dagegen läßt sich einiges Andere mit einiger Gewißheit sagen: bei dem Sinterungspunkt wird eine feste Lösung von freiem Calciumoxyd in den silicium- und tonerdehaltigen Bestandteilen der Portlandzemente gebildet; es findet eine gegenseitige molekulare Durchdringung statt in ähnlicher Weise, wie Kohlenstoff in Eisen eindringt. Das Prinzip der Erhärtung ist das gleiche wie bei der des Eisens.

Aus diesem Umstand erklärt sich die geringe Reaktionsfähigkeit des Calciumoxyds dem Wasser gegenüber ungezwungen; denn da es sich um keine Hydratation des gewöhnlichen Ätzkalkes handelt, so ist der Betrag der Hydratationsgeschwindigkeit ungewöhnlich klein. Eine bestimmte Menge von im Zustande der festen Lösung befindlichem Calciumoxyd muß im Portlandzement vorhanden sein, damit er den Grad der Festigkeit und die übrigen

Eigenschaften erlangt, welche ihn zu einem so wertvollen hydraulischen Bindemittel machen. Das Mehr oder Weniger über diese notwendige Menge hinaus bedingen dieselben.

Daher bezeichnete schon Frühling[47]) als Aufgabe der Zementfabrikation, möglichst viel Calciumoxyd in den Zement in einer Form zu bringen, in welcher er sich ohne Volumenvergrößerung langsam hydratisiert. Ferner machte er darauf aufmerksam, daß es sich nicht nachweisen läßt, daß sich Silicate überhaupt nach der Erhärtung gebildet haben. Vielmehr ist das Kalkhydrat die Grundlage der verkittenden Eigenschaften der Elemente. Kieselsäure und Tonerde sind dagegen Stoffe, welche bewirken, daß die Hydratbildung nicht plötzlich mit Volumenvergrößerung, sondern nur allmählich stattfindet.

Überhaupt ist die Tendenz der Kieselsäure, mit dem Kalk zu einer chemischen Verbindung zusammenzutreten, nicht sehr groß, da in der Natur verhältnismäßig selten kristallisierte, wasserhaltige Mineralien aus Kieselsäure und Kalk vorkommen, obgleich die Natur beiden Stoffen reichliche Gelegenheit, sich zu vereinigen, gegeben hat.

Es ist der Gedanke, daß die Bildung einer oder mehrerer normaler chemischer Verbindungen als zureichende Erhärtungsursache gelten könne, angesichts der Tatsache, daß es Zemente gibt, welche der Analyse nach von vortrefflichen Zementen nicht abweichen, auch im spezifischen Gewicht übereinstimmen, und doch nicht erhärten, abzuweisen.

Eine Gesetzmäßigkeit, welche sich auf alle mit Erhärtungsreaktionen verbundene Hydratationsreaktionen erstreckt, hat auch für den Erhärtungsprozeß der Portlandzemente Gültigkeit: sie sagt aus, daß die eigentlich aktive Masse, in möglichst großer Feinung, daher auch mit stärkerem Lösungsdruck und der größten Tendenz zur Hydratation und Erhärtung ausgestattet, im Verhältnis zur inaktiven Menge nur gering sein braucht; wie ja auch sonst bekannt ist, daß die Wirkung eines möglichst fein verteilten Stoffes in chemischer Beziehung zwar nicht der Art, wohl aber dem Grade derselben nach von der größerer Stücke abweicht. Demnach spielt die inaktive Menge dieselbe Rolle wie der Sand, Kieskorn bis zum Felsstück (siehe später unter Zementmörtel), die auch sonst zugesetzt werden, um seine Wetterbeständigkeit zu erhöhen. H. Klein und F. Peckhaus[48]) sind der Ansicht, daß alle wirksamen Bestandteile der Portlandzemente, welchen die Hydratations- und Erhärtungsreaktionen zu verdanken sind, diejenigen sind, welche sich glatt in 10 proz. Salzsäure auflösen.

Das sehr zahlreiche vorliegende Analysenmaterial (Tabelle) sowohl des nicht hydratisierten (Zementklinker) wie der hydratisierten Portlandzemente lassen über den Verlauf der Erhärtungsreaktionen nichts erkennen; allenfalls läßt sich aus ihnen herauslesen, daß an Tonerde oder an Alkalien reiche Portlandzemente einen großen Betrag der Hydratationsgeschwindigkeit aufweisen werden (Schnellbinder), während solche, welche einen größeren Gehalt an SiO_2 besitzen, das umgekehrte Verhalten zeigen.

Zement	A	B	C
Glühverlust ($CO_2 + H_2O$)	2,47[49])	1,57[49])	1,90[49])
SiO_2	25,53	21,97	23,36
Al_2O_3	4,16	7,47	9,20
Fe_2O_3	3,72	2,70	5,12

Zement	A	B	C
Glühverlust			
CaO	58,53	63,51	57,18
MgO	2,10	1,02	1,62
K_2O etc.	1,82	0,96	1,28
SO_3	1,44	0,98	0,64

	D	E
Glühverlust ($CO_2 + H_2O$)	2,45 [50]	1,95 [50]
SiO_2	20,90	19,90
Al_2O_3	11,30	8,52
Fe_2O_3	1,90	3,98
CaO	58,87	62,45
MgO	2,22	1,80
SO_3	0,60	0,40

	F [49]	G [49]	H [49]
Glühverlust ($CO_2 + H_2O$)	1,19	0,93	—
SiO_2	22,24	22,63	22,80
Al_2O_3	8,30	7,06	7,70
Fe_2O_3	3,37	2,42	3,40
CaO	62,05	60,81	62,89
MgO	0,91	2,89	1,20
K_2O etc.	1,58	2,83	1,30
SO_3	0,36	0,47	0,71

	J [49]	K [50]	L [50]
Glühverlust	1,47	2,58	0,70
SiO_2	23,94	21,11	21,10
Al_2O_3	6 82	7,09	7,86
Fe_2O_3	3,08	3,36	2,31
CaO	61,67	61,35	61,88
MgO	1,10	1,86	1,55
K_2O etc.	0,62	—	—
SO_3	0,94	1,23	1,70
unaufgeschlossener Rückstand	0,36	—	—

Die zahlreichen Versuche, mit Hilfe von Salzsäure[51]), Ammoniumchlorid und Acetat[52]), 10 Proz. Zuckerlösung[53]), Glycerinlösung[54]) oder auch unter Vermeidung von Wasser, welches die Silicate hydrolysiert, mit äthylalkoholischer Jodlösung[55]) die Menge des „freien" Calciumoxyds zu bestimmen, müssen als gescheitert angesehen werden; doch soll nach ihnen bis zu 30 Proz. freies Calciumoxyd bezw. Hydroxyd im Portlandzement enthalten sein.

Aussichtsvoller erschien die kristallographische Untersuchung mit Hilfe von Dünnschliffen; es hat sich da herausgestellt, daß die Dünnschliffe von synthetisch hergestellten Di- und Tricalciumsilicaten, welche bei dem Erhärtungsprozeß von wesentlicher Bedeutung sein sollten, mit denen von Portlandzement nicht identisch sind. Andererseits ergaben mikroskopisch-kristallographische Untersuchungen[56])[57]) die Identität des Bicalciumsilicats und eines gleichen, kristallisierten Stoffes im Portlandzementklinker. Dagegen

ließen die optischen und kristallinischen Eigenschaften des Monocalciumsilicats erkennen, daß es an der Hydratation und Erhärtung des Portlandzements nicht teilnehmen kann.

Törnebohm[58]) erkannte in den Portlandzementklinkern besondere Mineralien, die er Alit, Belit, Celit und Felit nannte, und einen glasartigen Rest; der Celit, kein reines Monocalciumsilicat, besteht aus Kristallen des orthorhombischen Systems und hat die Zusammensetzung:

SiO_2	19,48	Proz.
Al_2O_3	7,83	„
CaO	67,60	„
MgO	3,00	„
Na_2O	0,90	„
K_2O	1,19	„

und soll eine isomorphe Mischung eines Tricalciumsilicats mit einem Calciumaluminate darstellen.

d) Reaktionslosigkeit. Ist der Versteinerungsprozeß zu Ende geführt, welcher mit dem Momente der Wasseraufnahme beginnt und die Hydratations- und Erhärtungsreaktionen umfaßt, so beginnt die Phase der Reaktionslosigkeit. Zwar wird sich selbst nach sehr langer Zeitperiode schwer der Punkt bestimmen lassen, an welchem vollständige Reaktionslosigkeit eingetreten ist. Bei allen Untersuchungen über die Portlandzemente, theoretischen wie praktischen, sind die Phasen der Hydratation und Erhärtung und der Reaktionslosigkeit streng voneinander zu trennen.

Die Substanzen, welche die Hydratationsgeschwindigkeit in dem angedeuteten Sinne beschleunigen oder verzögern, machen auch eine Beeinflussung auf den Festigkeitsgrad geltend, und zwar in dem Sinne, daß die Beschleuniger denselben verringern, die Verzögerer erhöhen.

Chemische und chemisch-physikalische Eigenschaften der Portlandzemente. Die Farbe derselben ist hell bis dunkelgrau, mit einem grünlich-blauen Ton.

Das spezifische Gewicht beträgt im Mittel 3,123.[59]) Durch längeres Lagern kann das spezifische Gewicht infolge von Aufnahme von Feuchtigkeit und Kohlendioxyd unter 3,1 sinken, durch Erhitzen auf seinen ursprünglichen Wert gebracht werden.

Bei dem Schütteln mit reinem Wasser zersetzt sich der Portlandzement bis auf einen ganz kleinen Rückstand. Es sind demnach fast alle wasserlösliche oder solche Verbindungen, welche durch das Wasser hydrolytisch gespalten und dann gelöst werden.

Was die Einwirkung der Säuren auf den erhärteten Portlandzement anbetrifft, so müßten äquivalente Lösungen von Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure annähernd die gleiche Wirkung wie Salzsäure und Salpetersäure, diese alle aber eine stärkere als Essigsäure erzielen, da die Konzentration der Wasserstoffionen hier geringer ist als in den erstgenannten Säuren; denn für die Größe der Wirkung ist Bedingung, daß sich nicht dissoziierte Kieselsäure genügend bilden kann. Indessen haben die Beobachtungen ein anderes Verhalten in bezug auf den Portlandzement gezeigt; während Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure approximativ den gleichen Einfluß ausüben, stehen Schwefelsäure und Flußsäure diesen in der Wirkung bedeutend nach.

Die Ursache für das Verhalten der beiden letzten Säuren erblicken

Büsing und Schumann[60]) in dem Entstehen schwer löslicher Calciumsalze, welche in Verein mit der kolloidal abgeschiedenen Kieselsäure einen nicht mehr angreifbaren Überzug über den Zement bilden. Der Fall „Essigsäure“ ist bis jetzt noch nicht aufgeklärt; vielleicht liegt die Möglichkeit vor, daß nur die Reaktionsgeschwindigkeit durch einen bisher nicht beachteten Umstand beschleunigt wird. Wenigstens ist das entgegengesetzte Verhalten beobachtet worden; wie die Erfahrung gezeigt hat[61]), verzögert die Gegenwart organischer Stoffe die Geschwindigkeit, mit welcher die Reaktion zwischen stark dissoziierten Säuren und dem Portlandzement erfolgt, in hohem Maße; dieselbe kann sogar ein Eintreten der Reaktion überhaupt verhindern.

Von den Farbstoffzusätzen unterstützt Ultramarin[62]) die Festigkeit; Portlandzement und Ultramarin haben beide die Eigenschaft gemeinsam, daß zwar über ihre Konstitution noch wenig bekannt ist, aber andererseits beide zu einem Härtungsvorgang befähigt sind. Tritt Ultramarin mit dem Portlandzement in Berührung, so vereinigen sich die auf dem Darstellungswege aufgeschlossenen siliciumhaltigen Bestandteile des Ultramarins mit dem nichtgebundenen Teil des Calciumoxyds bezw. Hydroxyds im Portlandzement; es erfolgt ein ähnlicher Erhärtungsvorgang wie der bei dem unter dem Namen Puzzuolane zusammengefaßten, natürlich aufgeschlossenen, vulkanischen Stoffen geschilderte Prozeß. Würde die Frage nach der Konstitution der Portlandzemente restlos beantwortet sein, so wäre auch die nach der Konstitution des Ultramarins ihrer Lösung nahe gebracht.

Analytisches: Es hat sich herausgestellt, daß es zweckmäßiger ist, den Portlandzement statt mit Alkalicarbonat mit Salzsäure zu zersetzen, und die Bestimmung des unlöslichen Rückstandes besonders vorzunehmen. Der Grund ist, daß, da bei Verwendung von Alkalicarbonaten die Bestimmung der Magnesia gefährdet wird[63]), das Analysenresultat zu niedrig ausfällt. Denn das Löslichkeitsprodukt der phosphorsauren Ammoniakmagnesia ist zwar in reinem Wasser klein genug, um der analytischen Bestimmung zu dienen, wird aber bei Gegenwart von größeren Mengen von Kali- und Natronsalzen erheblich vergrößert, so daß nicht mit Sicherheit eine exakte Bestimmung der Magnesia ausgeführt werden kann.

Normen: Es bieten die Analysen des Rohmaterials und der fertig gestellten Portlandzemente noch keine Garantie für ihre Brauchbarkeit. Der Wert eines Fabrikats wird noch ermittelt durch die seit dem 10. Nov. 1878 in Deutschland eingeführten und von anderen Ländern angenommenen Normenproben, welche sich auf Bestimmung der Hydratationsgeschwindigkeit (Abbindezeit), Volumenbeständigkeit, Feinheit der Mahlung, Zug- und Druckfähigkeit erstreckt. Die Bestimmung der Abbindezeit geschieht mit der Vicatschen Nadel.

Zementmörtel: Der Portlandzement wird in Verbindung mit Sand in zwei Formen, und ferner in Gemeinschaft mit Sand und gelöschtem Kalk angewendet.

1. Soll der Widerstand gegen Abnutzung, für Fußboden usw. erhöht oder ein hoher Grad von Wasserdichtigkeit erreicht werden, so kommt eine Mischung von Sand und Zement zur Anwendung, welche relativ eine große Menge von letzterem enthält (1 bis 2 Teile Sand auf 1 Teil Zement).

2. Betonierung: Mit diesem Namen wird der gemeinsame Gebrauch von Portlandzement mit geschlagenen Steinen (Schotter) verstanden, bei

welchem eine Mischung von geringerem Gehalt an Portlandzement verwendet wird (3 bis 4 Teile Schotter auf 1 Teil Zement).

Der Beton erscheint einmal als Stampfbeton, in noch nicht gehärtetem Zustande, und zweitens in Form gehärteter Betonblöcke, in welcher er besonders für Wasserbauten, Fundierungen im Wasser usw. und auch neuerdings bei Häuserbauten benutzt wird.

Beide Verwendungsarten bestätigen die oben erwähnte Gesetzmäßigkeit von dem Mengenverhältnis der aktiven Masse zur inaktiven Menge.

3. Endlich hat sich eine Mischung von Portlandzement, Sand und Kalkteig als praktisch erwiesen; sie kommt in dem Verhältnis: 1 Teil Zement, 2—6 Teile Sand, 0,5—2 Teile Kalkteig zur Anwendung.[34])

Umfang der Portlandzementfabrikation: In Deutschland hat in der Zeitperiode von 1877—1891 die Anzahl der Portlandzementwerke um das Zweiundeinhalbfache zugenommen, während zugleich die Menge des hergestellten Produktes sich verfünffacht hat.[65])

Kunststeine: Von den zahlreichen Erzeugnissen dieser Art, wie Magnesiazement, Metallzement, Marmorzement, Selenitmörtel, Kunststeinen usw. möge die Gattung Erwähnung finden, welche neuerdings größere Verbreitung gefunden hat: die Kunstsandsteine.

Dem Herstellungsverfahren liegt der Gedanke zugrunde, die Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen Stoffen im festen Aggregatzustande derart zu erhöhen mit Unterstützung von erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck, daß als Folge nach kurzer Zeit schon die Bildung eines neuen Stoffes wahrgenommen werden kann.

Die hier in Frage kommenden festen Stoffe sind Calciumhydroxyd, welches mit Wasser und Wasserdampf aus dem Oxyd gewonnen wird, und Siliciumdioxyd. Demnach wird scharfkantiger Sand mit 7—10 Proz. Kalk gemischt und in dampfdichten Kesseln drei bis vier Tage lang dem Wasserdampf unter einem Druck von drei bis vier Atmosphären ausgesetzt. Dadurch werden Calciumhydroxyd und Siliciumdioxyd zur Vereinigung gezwungen.

---

1) Vitruvius, 2. u. 5. Buch.
2) Bulletin de la Société d'Encouragement etc. 1890.
3) Ztschr. anorg. Chem. **31**, 28, 1899.
4) Dingl. polytechn. Journ. **196**, 344.
5) l. c.
6) van't Hoff, Zinn, Gips, Stahl vom physikalisch-chemischen Standpunkt. Vortrag. R. Oldenbourg, 1902.
7) Mitteilungen des deutschen Gipsvereins 1904.
8) Zeitschr. phys. Chem. **34**, 495, 1900; **37**, 385, 1901; **47**, 360, 1904.
9) P. Rohland, Der Stuck- und Estrichgips. Physikalisch-chemische Untersuchungen. Leipzig, Quandt & Händel 1904.
10) Journ. phys. Chem. **5**, 556, 643, 1901 und **5**, 655, 1903; Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 949.
11) F. Knapp, Lehrbuch der chemischen Technologie 1866.
12) Ztschr. anorg. Chem. **40**, 182, 1904.
13) D.R.P. No. 12284; 22400; 28874.
14) G. Feichtinger, Chemische Technologie der Mörtelmaterialien. 1885.
15) van't Hoff, Tonindustriezeitung **26**, 431, 1902.
16) Heusinger von Waldegg, Die Ziegel-, Röhren- und Kalkbrennerei. Leipzig 1892.
17) W. Michaelis, Tonindustriezeitung **28**, 60, 1904.
18) G. Feichtinger, Chemische Technologie der Mörtelmaterialien. Braunschweig 1885.

19) G, Feichtinger, Chemische Technologie der Mörtelmaterialien.
20) Tonindustrieztg. **15**, 3, 1891.
21) C. Zulkowski, Chem. Ind. **24**, 290, 1902.
22) G. Feichtinger, l. c.
23) P. Rohland, Der Portlandzement vom physikalisch-chemischen Standpunkte. 1903. Leipzig, Quandt & Händel.
24) W. Michaelis, Die hydraulischen Mörtel. 1869.
25) van't Hoff, Gesetze des chemischen Gleichgewichtes.
26) Wagners Jahresberichte d. chem. Technologie 1883, 645.
27) Büsing und Schumann, Der Portlandzement und seine Anwendung im Bauwesen. 2. Auflage. 1899.
28) Tonindustrieztg. **25**, 1441, 1901. Protokoll der Verhandlungen des Vereins deutscher Portlandzement-Fabrikanten 1901.
29) Fehling, Handwörterbuch der Chemie **2**, 482, 1875.
30) Amtlicher Ber. über die Wiener Weltausstellung **3**, 558, 1875.
31) G. Feichtinger, Technologie der Mörtelmaterialien 1885, 217.
32) Tonindustriezeitung **26**, 1032, 1902.
33) Ibidem **19**, 177, 1895.
34) Ibidem **19**, 239, 1895.
35) Zur Erhärtungstheorie der hydraulischen Bindemittel 1901.
36) Gaz. chim. ital. **18**, 1898.
37) Protokoll des Vereins Deutscher Portlandzementfabrikanten 1898.
38) Chem. Ind. **24**, 290 u. folg. 1901.
39) Tonindustriezeitung **26**, 1895, 1902.
40) Ibidem **24**, 1856, 1900.
41) Büsing und Schumann, Der Portlandzement und seine Anwendung im Bauwesen. 2. Auflage.
42) l. c.
43) Zeitschr. f. angew. Chem. Nr. 44, 1903.
44) Tonindustriezeitung **16**, 1032, 1892.
45) Tonindustriezeitung **27**, 2025, 1903.
46) W. Nernst, Theoretische Chemie. 3. Auflage.
47) Zeitschrift für Chemie **7**, 645, 1883.
48) Journ. Soc. Ind. **19**, 644, 1901.
49) Mitteilungen aus der Königl. Versuchsanstalt, Berlin 1883, 38; 1885, 91.
50) Mitteilungen aus dem Tonindustrielaboratorium Prof. Dr. Seger u. Cramer. Berlin 1899.
51) Tonindustriezeitung **22**, 285, 1898.
52) Ibidem **19**, 177, 1895.
53) Gaz. chim. ital. [6] **28**, 209, 1899.
54) Tonindustriezeitung **27**, 78, 1903.
55) Ibidem **29**, 659, 1899.
56) Le Chatelier, Recherches expérimentales sur la constitution des ciments et la théorie de leur prise. Compt. rend. 1882. t. XCIV. 867.
57) Mitteilungen aus der chem.-techn. Versuchsstation v. Dr. H. Passow, 1904.
58) Über die Petrographie des Portlandzements 1897.
59) Schumann, Tonindustrieztg. **4**, 366, 1880.
60) Büsing und Schumann, Der Portlandzement und seine Anwendung im Bauwesen.
61) Deutsche Bauzeitung 1883, 51, Nr. 4.
62) Siehe auch unter Ultramarin.
63) Tonindustriezeitung **17**, 1085, 1893.
64) Dyckerhoff, Protokoll des Vereins der Portlandzementfabrikanten 1882, 43, 44.
65) l. c. 1878—1893.

Rohland.

Strontium. Sr.

Vorkommen. Strontium kommt in der Natur ziemlich selten und nur als Verbindung vor, vornehmlich als Sulfat (Coelestin) und Carbonat (Strontianit), ferner gemeinsam mit Barium und Aluminium als Silicat (Brewsterit).

Geschichte. Daß im Strontianit eine von Kalk und Baryt verschiedene Erde enthalten sei, wurde 1790 von Crawford gefunden, und wohl unabhängig von diesem 1793 von Klaproth und Hoppe. Lowitz entdeckte 1795, daß auch in den meisten Schwerspaten Strontium enthalten sei.

Darstellung von Strontiummetall. Das Strontium wurde in ähnlicher Weise wie das Calcium zuerst von Davy [1]) durch Elektrolyse des Hydroxyds dargestellt, später von Matthiessen [2]) und Hiller [3]) durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorids. Borchers und Stockem [4]) erhielten reines Strontium auf ähnliche Weise wie Calcium (vgl. S. 88). Da sich aber durch Elektrolyse bei Rotglut zunächst geschmolzenes Metall bildet und dieses annähernd dieselbe Dichte besitzt wie das Salz, so ist es nicht möglich, auf die beim Ca angewandte einfache mechanische Weise das Metall aus der Schmelze zu entfernen. Kühlt man dagegen den den unteren Teil des Gefäßes bildenden Kathodenraum von außen, so finden sich nach Beendigung der Elektrolyse in der geschmolzenen Masse am Boden des Gefäßes Kugeln von reinem Strontiummetall von einem Durchmesser bis zu 10 mm. Für die Reduktion des Strontiums aus seinen Salzen durch metallisches Natrium gelten dieselben Betrachtungen wie beim Calcium, doch liegt das Gleichgewicht noch mehr auf seiten des Strontiumsalzes und metallischen Natriums, da Caron [5]) die Reduktion durch Na allein überhaupt nicht gelang. Nur bei gleichzeitiger Anwendung von Blei oder Zinn erhielt er die entsprechende Legierung. Franz [6]) erhielt durch Erwärmen einer gesättigten $SrCl_2$-Lösung mit Natriumamalgam (250 g Na 1000 g Hg) auf 90° Strontiumamalgam, das beim Erhitzen im Wasserstoffstrom Strontium hinterließ. Cl. Winkler [7]) erhitzte Strontiumoxyd mit metallischem Magnesium. Die Reduktion ging unter schwacher Glüherscheinung vor sich, führte jedoch ebenfalls nicht zu dem reinen Metall.

Eigenschaften des Metalls. Zuverlässige Angaben über die Eigenschaften des reinen Strontiums liegen wohl überhaupt noch nicht vor, da sämtliche Autoren, mit Ausnahme vielleicht von Borchers und Stockem, unreines Metall erhalten haben. Daher widersprechen sich die meisten ihrer Beobachtungen. Das reine Metall ist nach Davy weiß, nach Matthiessen messinggelb. Sein spez. Gew. ist nach Bunsen 2,5—2,58, nach Franz 2,4. Die höhere Zahl ist wohl richtiger, da das von Franz dargestellte Präparat wahrscheinlich Natrium enthielt. Es schmilzt bei Rotglut und ist nicht flüchtig.

Es verbrennt an der Luft und verbindet sich bei höheren Temperaturen mit den Halogenen und Schwefeldampf unter blendend weißer Lichterscheinung. Es zersetzt Wasser und verdünnte Säuren, und zwar heftiger als Calcium, wird aber von konzentrierter Salpetersäure fast gar nicht angegriffen.

Das Refraktionsäquivalent des Strontiums für die Linie A ist nach Kannonikow[8]) $R_A = 11,25$.

Strontiumion. Strontium bildet nur eine einzige Art von Ionen, nämlich zweiwertige Kationen $Sr^{\cdot\cdot}$. Ihre Bildungswärme aus dem Metall beträgt 119790 cal[9]), ihre elektrolytische Beweglichkeit nach Kohlrausch[10]) $u = 54$ bei 18⁰. Das elektrolytische Potential berechnet Wilsmore[10a]) zu $\varepsilon_h = +2,77$ V, die Elektroaffinität des Strontiums ist, nach seiner Stellung im periodischen System und der Löslichkeit des Hydroxyds zu schließen, etwas größer als die des Calciums; doch gilt für seine Komplexbildungstendenz und die Löslichkeitsverhältnisse seiner Salze ungefähr dasselbe wie für dieses.

Größere Unterschiede bestehen nur in der Löslichkeit des Fluorids, Oxalats, sowie des Sulfats und Chromats. Die der ersten beiden ist größer als beim Calcium, die der letzteren geringer. Als empfindlichste Reagenzien für Strontiumionen eignen sich daher CO_3''- und SO_4''-Ionen, wenn dieselben in großem Überschuß vorhanden sind, oder in Gegenwart von Alkohol. Im allgemeinen ist die Alkohollöslichkeit der Strontiumsalze geringer als die der Calciumsalze. Auch dies spricht für eine größere Elektroaffinität des Strontiums.

Strontiumionen sind farblos, die Lösungen der Strontiumsalze daher ebenfalls, wenn sie kein gefärbtes Anion enthalten.

Die quantitative Bestimmung des Strontiums erfolgt am besten durch Fällung mit Schwefelsäure bei Gegenwart von Alkohol. Die volumetrische Bestimmung des Strontiums erfolgt ähnlich wie die des Calciums nach dem Fällen desselben als Carbonat oder Oxalat bei Gegenwart von Alkohol (Peters[11])). Die Trennung des Strontiums von den Schwermetallen, dem Magnesium und den Alkalimetallen erfolgt, wenn möglich durch Schwefelsäure und wenn dies nicht angängig ist, durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium. Die Trennung von Barium und Calcium ist bei diesen Metallen besprochen.

Strontiumhydrid, SrH_2; M.-G = 89,6, wurde von Gautier[12]) und Guntz[13]) durch Erhitzen von metallischem Strontium, einer Strontiumlegierung oder Strontiumamalgam im Wasserstoffstrom auf Rotglut erhalten. Seine Eigenschaften und Reaktionen sind im allgemeinen dieselben wie die des Calciumhydrids, doch vermag es nach Gautier bei nicht zu hohen Temperaturen Wasserstoff zu absorbieren. Es ist an trockener Luft beständig und verbrennt erst bei Rotglut.

Strontiumfluorid, SrF_2; M.-G = 125,6, wird beim Behandeln von Strontiumhydroxyd oder Carbonat mit Flußsäure als weißes Pulver erhalten (Berzelius[14])). Kristallinisch in regulären Oktaedern entsteht es beim Schmelzen von Chlorstrontium, Chlornatrium und Fluornatrium (Röder[15])). Es ist im Wasser schwer löslich; seine Löslichkeit liegt mit 0,9 Millimol = 117 mg im Liter bei 18⁰ [162]) zwischen der des Calcium- und Bariumfluorids. Seine Bildungswärme aus SrO und H_2F_2 ist von Guntz[16]) zu 17900 cal, die aus den Elementen zu 111800 cal bestimmt worden.

Strontiumchlorid, $SrCl_2$; M.-G = 158,5, entsteht aus metallischem Sr und Strontiumoxyd durch Erhitzen im Cl-Strom, im letzteren Falle unter Entwicklung von O; ferner aus Sr-Carbonat und -Sulfat nach denselben Methoden

wie $BaCl_2$ (s. d.). Bei der Darstellung im großen geht man jedoch nicht vom Sulfat, sondern vom Carbonat aus. Andere Verfahren, die auf der Umsetzung von Strontiumcarbonat und Calciumchlorid beruhen, sind von Wackenroder[17]) angegeben worden.

Reines $SrCl_2$ stellt man nach der von Bunsen und Kirchhoff angegebenen, beim $CaCl_2$ beschriebenen Methode dar, oder nach Marignac[18]) und Dumas[19]) durch Glühen der meist mit $CaCl_2$ verunreinigten Handelsware, Kochen der konzentrierten Lösung mit wenig Schwefelsäure und Ausfällen des $SrCl_2$ durch HCl-Gas. Zur weiteren Reinigung empfiehlt sich noch ein mehrmaliges Umkristallisieren aus wässrigem Alkohol (vgl. auch Barthe und Falières[20])).

Das wasserfreie Strontiumchlorid entsteht durch Erhitzen der kristallwasserhaltigen Salze über 100°. Es schmilzt bei 827° (Carnelley[21])), nach Braun[22]) bei 910°, nach Mc Crae[23]) bei 854°. Nach dem Schmelzen reagiert es alkalisch aus denselben Gründen, die beim $CaCl_2$ und $BaCl_2$ erörtert sind. Sein spezifisches Gewicht beträgt bei mittlerer Temperatur 3,054 (Schröder[24])), beim Schmelzpunkt 2,77 (Quincke[25])).

Es kristallisiert mit 2 und 6 Mol. Kristallwasser. Das Dihydrat entsteht aus gesättigten Lösungen zwischen 60 und 100° in rektangulären Tafeln (Kremers[26])).

Das Hexahydrat, $SrCl_2 \cdot 6H_2O$, das bei gewöhnlicher Temperatur auskristallisiert, ist mit $CaCl_2 6H_1O$ isomorph. Es bildet sechsseitige hexagonale Nadeln. Sein spezifisches Gewicht ist nach Schröder[27]) 1,954, nach Mühlberg[28]) bei 16,7° 1,964. Die Dissoziationsspannungen s. w. u. S. 211.

Thermochemie des Strontiumchlorids.

Die Bildungswärme des wasserfreien $SrCl_2$ aus den Elementen beträgt nach Thomsen[29]) 184550 cal. Die Wärmetönung bei der Aufnahme des ersten Wassermoleküls ist gleich 5260 cal., bei der des zweiten = 3820 cal. (Die Verschiedenheit dieser Werte deutet auf die Existenz eines Monohydrats, für welches sich jedoch aus der Dampfspannung (siehe unten) keine Anhaltspunkte ergeben.) Daher ist die Hydratationswärme des Dihydrats, entsprechend der Reaktion $SrCl_2 + 2H_2O = 9080$ cal. Die Hydratationswärme des Hexahydrats ist 18640 cal. Die Lösungswärme des wasserfreien Salzes in 400 Mol H_2O beträgt 11140 cal. Das Hexahydrat löst sich daher unter Abkühlung auf und zwar (in 400 H_2O) unter Absorption von — 7500 cal.

Die Lösungen des Strontiumchlorids. $SrCl_2$ ist in Wasser leicht löslich. Die Lösungen schmecken scharf und bitter. Die Löslichkeit ist von Mulder[30]) bestimmt worden.

100 Teile H_2O lösen bei

0°	44,2 Tl. $SrCl_2$	66,5°	88,8 Tl. $SrCl_2$
10	48,3 „	70	89,6 „
20	53,9 „	80	92,4 „
30	60,0 „	90	96,2 „
40	66,7 „	100	101,9 „
50	74,4 „	110	109,1 „
60	83,1 „	118	118,8 „
65	87,5 „		

Neuere Bestimmungen sind von Étard[31]) ausgeführt. Die Zahlen bedeuten die gr $SrCl_2$ in 100 gr Lösung.

— 17°	26,5	80°	47,1
— 11	28,6	92	47,5
— 5	29,3	104	50,7
— 1	30,8	118	52,0
+ 2	31,3	132	54,7
+ 7	31,7	153	60,5
+ 18	33,7	175	64,1
21,5	34,7	215	65,4
35°	37,8	222	67,3
44,5	39,8		
54	42,8		
64	46,4		
70	46,1		

Zwischen 50 und 70° geht die Löslichkeit scheinbar durch ein Maximum. Die Ursache hierfür ist wohl der Umstand, daß Étard nicht exakt festgestellt hat, mit welchem Hydrat die betr. gesättigten Lösungen im Gleichgewicht stehen. Nach seiner Angabe entstehen in diesem Temperaturgebiet sowohl Kristalle des Hexa- wie des Dihydrats. Da diese aber nur bei einer einzigen Temperatur nebeneinander stabil bestehen können (vgl. die Gleichgewichtsverhältnisse des $CaCl_2$ und seiner Hydrate), so ist wahrscheinlich die Umwandlungsgeschwindigkeit derselben gering. Jedenfalls sind die Löslichkeitszahlen in diesem Gebiete ohne Wert. Oberhalb 90° hat Étard nur Kristalle des Dihydrats beobachtet.

In Lösungen anderer Chloride ist die Löslichkeit infolge der Zurückdrängung der elektrolytischen Dissoziation geringer. Die Löslichkeit von $SrCl_2$ in HCl ist von Engel[32]) bestimmt worden (bei 0°).

Mol HCl	Äquiv. $^1/_2SrCl_2$	Rel. Löslichkeitserniedr. $\frac{1}{n}\frac{C_0 - C}{C_0}$
0,00	$C_0 = 5{,}5$	0,20
0,61	$C = 4{,}82$	0,18
1,275	4,12	0,19
2,33	3,06	

Das spez. Gewicht von $SrCl_2$-Lösungen ist nach Gerlach[33]) bei 15°, bez. auf Wasser bei 15°

in 100 Tl. · H_2O. $SrCl_2 + 6H_2O$	$SrCl_2$	d
5	2,976	1,028
10	5,952	1,054
15	8,928	1,083
20	11,904	1,112
25	14,880	1,143
30	17,856	1,175
35	20,832	1,209
40	23,808	1,243
45	26,784	1,280
50	29,760	1,318
55	32,736	1,358
57	33,926	1,374

Bei 18⁰ ist nach Kohlrausch[34]), bez. auf Wasser bei 18⁰, die Dichte:

8,401	5	1,0443
16,803	10	1,0932
25,204	15	1,1456
35,606	20	1,2023
36,967	22	1,2259

Die Dampfspannung der Hydrate des $SrCl_2$ ist von Lescoeur[35]), Frowein[36]) und Andreae[37]) gemessen worden. Aus ihren Messungen geht hervor, daß die Systeme von der Zusammensetzung $SrCl_2$ 0—$2H_2O$ und 2—$6H_2O$ eine konstante Maximaltension besitzen, daß demnach nur die Hydrate mit 2 und 6 Mol. Kristallwasser existieren, während bei $CaCl_2$ auch ein Monohydrat bekannt ist. Die Maximaltension des Hexahydrats ist nach Andreae in mm Hg:

5,61	8,72	11,84	15,83	19,86
$19,7^0$	$25,6^0$	$29,9^0$	$34,1^0$	$37,5^0$

Die Maximaltension ist größer als die des Calciumchloridhexahydrats, entsprechend der größeren Elektroaffinität des Sr; ein $BaCl_2$-Hexahydrat ist überhaupt nicht bekannt, würde also vermutlich eine weit höhere H_2O-Tension als $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ besitzen.

Lescoeur fand für die gesättigte Lösung, und daher auch für das Hexahydrat bei 20⁰ einen Dampfdruck von 11,5 mm. Doch ist der Wert wohl zu hoch, da die Messungen Froweins mit denen von Andreae übereinstimmen.

Die Dampfdruckerniedrigungen P—p der Lösungen sind nach Tammann[38]):

$P(H_2O)$	17,82 $SrCl_2 6H_2O$ in 100 H_2O	44,72 $SrCl_2 6H_2O$	69,15 $SrCl_2 6H_2O$
27,2		3,0	4,4
58,1		6,2	8,6
84,6		7,2	11,5
112,4	3,4	9,5	14,6
160,4	5,0	13,8	21,4
212,1	5,6	17,6	26,3
285,3	7,4	22,8	35,1
382,5	10,3	30,3	47,7
488,4	13,2	38,9	59,8
599,2	15,5	46,7	73,0
760,1	21,0	57,4	91,1

Bei 100⁰ ist nach Tammann[39])

gr Mol. in 1000 H_2O	P—p
0,5	16,8
1	38,8
2	91,4
3	156,8
4	223,3
5	281,5

Die Dampfdruckerniedrigungen verdünnter Lösungen sind bei 25⁰ von W. Biltz[40]) bestimmt worden.

Die Siedepunkte der gesättigten Lösungen sind nach Kremers 114⁰

nach Mulder 118,8°, nach Legrand 117,45°. Die Siedepunkte von konzentrierten Lösungen sind von Gerlach[41]) bestimmt:

gr $SrCl_2 6H_2O$ in 100 H_2O	t
20	101°
40	102
60	103
81	104
103	105
126	106
150	107
175	108
203	109
234	110
310	112
430	114
650	116
819	117

Die Gefrierpunkte verdünnter Lösungen sind von Arrhenius[42]) und genauer von Loomis[43]), Jones und Chambers[44]), Jones und Getman[45]) bestimmt.

Mol im Liter	dt	$\frac{dt}{m}$	Mol im Liter	dt	$\frac{dt}{m}$
0,043	— 0,231 (Arrh.)	5,38	0,0100	0,0508 (Loom.)	5,08
0,107	— 0,523	4,88	0,0199	0,1015	5,08
0,214	1,053	4,93	0,0499	0,2445	4,90
0,356	1,791	5,03	0,0997	0,4834	4,85
			0,1994	0,9608	4,82
			0,4986	2,532	5,08

Nach Jones und Getman:

m	dt°	$\frac{dt}{m}$
1,0	— 6,000	6,00
1,5	10,725	7,15
2,0	16,422	8,11

Die Gefrierpunkte konzentrierter Lösungen sind nach Rüdorff[46]) und de Coppet[47]):

gr $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ in 100H_2O	t (R)
10	— 1,75°
20	3,75
30	5,85
40	8,10
50	10,55
60	13,00

Die Oberflächenspannung α von $SrCl_2$-Lösungen ist nach Timberg[48]) in mgr

t	$d_4{}^0$	α
6,2	1,3357	8,800
21,5	1,3282	8,130
44,1	1,3147	7,775
70,0	1,2994	7,049

Die Kompressibilität ist von Schuhmann[49]) bestimmt worden.
Die innere Reibung ist nach Wagner[50]) bei 25° ($\eta H_2O = 1$).

n	η
1,0	1,1411
0,5	1,0674
0,25	1,0338
0,125	1,0141

Das elektrische Leitvermögen von $SrCl_2$-Lösungen ist von Kohlrausch und Grotrian[51]), Mac Gregory[52]) und Jones und Chambers[53]) bestimmt worden:

g Äquiv. im Liter	λ (Äquiv. Leitv.) 18°	v	μ (Mol. Leitv.) 25° (J. u. Ch.)
0,0001	(118,7) (K)	12800	270,0
0,0002	(117,6)	6400	260,0
0,0005	116,0	3200	252,5
0,001	114,5	1600	246,4
0,002	112,0	640	237,6
0,005	108,9	320	229,3
0,01	105,4	160	219,0
0,03	98,0	80	207,4
0,05	94,4	40	196,1
0,1	90,2	16	179,5
0,2	85,1	8	162,6
0,3	81,1	4	146,6
0,5	75,7	2	130,0
1,0	68,5	1	108,5
2,0	58,2		
3,0	49,7.		

Nach Jones und Getman (l. c.) ist bei 0°

o	μ_0
2,0	44,90
1,0	40,41
0,667	36,90
0,500	34,16
0,400	30,96

Die Überführungszahl für das Anion von $SrCl_2$ ist von Steele[54]) und Denison[55]) bestimmt worden.

n	$\frac{v}{u+v}$ (Steele)	$\frac{v}{u+v}$ (Denison) in H_2O u. flüss. Gelatine	in fest. Gelatine
0,5	0,625	0,635	0,652
1,0	0,665	0,644	0,671
2,0	0,715	—	—

Dieselbe steigt ebenso wie bei $CaCl_2$ und $BaCl_2$ stark mit der Konzentration an.

In Äthylalkohol ist $SrCl_2$ schwer löslich. Nach Fresenius löst sich 1 Teil $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ in 116,4 Teilen kaltem und 262 siedendem 99 proz. Alkohol, also in der Wärme weniger als in der Kälte. Die Auflösung in Alkohol muß daher exotherm sein, was wohl zum Teil durch die exotherme

Reaktion des Kristallwassers mit dem Alkohol bedingt ist. In Wasseralkoholgemischen ist die Löslichkeit proportional dem Wassergehalt. Nach Gerardin[56]) lösen bei 18° 100 Teile des Gemisches vom spez. Gew.

d	Teile $SrCl_2$	d	Teile $SrCl_2$
0,990	49,8	0,939	26,8
0,985	47,0	0,909	19,2
0,973	39,6	0,846	4,9
0,966	35,9	0,832	3,2
0,953	30,4		

Die Eigenschaften dieser Lösungen sind nicht untersucht worden.

Strontiumchlorid absorbiert Ammoniak; die feste komplexe Verbindung bildet ein weißes Pulver.

Basische Salze des Strontiumchlorids sind von André[57]) dargestellt worden. Sie enthalten je ein Mol Chlorid und Hydroxyd und 8, 13 und 14 Mol H_2O. Sie sind sehr leicht zersetzlich. Es muß aber dahingestellt bleiben, ob dies wirklich chemische Individuen oder nicht vielmehr Gemische sind.

Strontiumbromid, $SrBr_2$. M.-G. 247,5.

Bildung und Darstellung. Es entsteht analog wie $CaBr_2$ aus Strontiumhydroxyd, -carbonat oder -sulfid und Bromwasserstoff, oder Brom unter Anwendung eines Reduktionsmittels.

Eigenschaften. Das wasserfreie $SrBr_2$ schmilzt nach Carnelley[58]) bei 630°, doch ist dieser Punkt wie alle Bestimmungen dieses Forschers wohl zu niedrig; sein spez. Gew. beträgt 3,962 (Bödeker[59])). Es kristallisiert in Nadeln mit 6 Mol H_2O. Die Existenz dieses Hexahydrats ist zuerst von Rammelsberg[60]), dann durch Dampfdruckmessungen von Lescoeur[61]) nachgewiesen. Das spez Gew. desselben beträgt 2,358 (Favre und Valson[62])).

Die Bildungswärme des $SrBr_2$ aus den Elementen beträgt nach Jul. Thomsen 157700 cal, die Lösungswärme des wasserfreien Salzes pro Mol in 400 Mol H_2O + 16110 cal, des Hexahydrats —7220 cal, mithin dessen Hydratationswärme 23330 cal.

In Wasser ist $SrBr_2$ leicht löslich. Die Löslichkeit ist von Kremers[63]) und Étard[64]) bestimmt worden.

Es lösen sich in 100 Teilen H_2O nach ersterem

bei	0°	20°	38°	59°	83°	110°
$SrBr_2$	87,7	99	112	133	182	250

Es lösen sich zu 100 Teilen Lösung (Étard)

bei	—11°	—1°	+7°	18°	20°	93°	97°	107°	
	43,1	46,7	48,2	51,7	51,8	68,5	68,7	69,8	Teile $SrBr_2$

Das spez. Gewicht von $SrBr_2$-Lösungen ist nach Gerlach[65]) bei 19,5°, bez. auf H_2O derselben Temperatur

% $SrBr_2$	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
4 s =	1,046	1,094	1,146	1,204	1,266	1,332	1,410	1,492	1,59	1,69

Der Dampfdruck des Hexahydrats $SrBr_26H_2O$ beträgt bei 20° 9,1 mm Hg (Lescoeur[66])).

Die Dampfdruckerniedrigungen von $SrBr_2$-Lösungen sind von Tammann[67]) gemessen worden (P—p, in mm Hg).

0 (reines H_2O)	29,07	61,98	103,34	193,17	g $SrBr_26H_2O$ in 100 g H_2O
P = 75,7	P − p = 3,1	7,2	13,0	24,9	
113,0	5,2	10,8	18,5	35,9	
153,7	6,3	14,8	25,3	48,3	
198,2	7,6	17,8	32,4	61,8	
266,4	10,5	25,1	43,7	82,4	
329,5	12,2	30,3	53,7	101,1	
431,5	17,7	40,4	69,7	130,0	
550,0	22,3	50,6	88,7	164,6	
706,0	27,0	62,7	111,6	208,3	
774,2	29,9	71,8	121,0	225,7	

Bei 100° fand Tammann[68])

Mol in 1000 g H_2O	0,5	1	2	3	4
P—p (mm Hg)	17,8	42,0	101,1	179,0	267,0

Die Gefrierpunkte verdünnter $SrBr_2$-Lösungen sind nach Jones und Chambers[69])

n	t	$\frac{dt}{n}$
0,052	− 0,262°	5,04
0,103	0,503	4,88
0,155	0,773	4,98
0,207	1,035	5,00
0,259	1,308	5,05
0,310	1,592	5,13
0,414	2,147	5,19
0,517	2,741	5,30
0,621	3,447	5,55

Das elektrische Leitvermögen von $SrBr_2$-Lösungen ist nach Jones und Chambers (l. c.) bei 25°

o	μ (Mol Leitv.)
4120,3	282,4
2060,2	272,5
1030,1	261,8
515,0	254,2
257,5	244,6
128,8	231,6
64,38	221,6
32,19	208,6
19,32	194,1
12,08	183,9
9,661	181,5
6,439	171,6
4,831	165,7
3,864	159,5
1,932	141,3

$SrBr_2$ ist in Alkohol löslich. Aus diesen Lösungen scheiden sich Kristalle $2SrBr_2\ 5C_2H_6O$ aus.[70]) Es absorbiert NH_3 und bildet mit ihm die

Verbindung $2SrBr_2 NH_3$ (Rammelsberg[71])). Mit AgCl setzt es sich zum Teil in AgBr und $SrCl_2$ um (Potilitzin[72])).

Das basische Strontiumbromid hat nach Tassily[73]) die Formel $SrBr_2 \cdot SrO \cdot 9H_2O$; es kristallisiert in Prismen. Durch wasserentziehende Mittel entsteht das Salz $SrBr_2 \cdot SrO \cdot 3H_2O$. Die Bildungswärme beträgt 45850, bez. 32500 cal.

Strontiumjodid, SrJ_2. M.-G. = 341,3.

Bildung und Darstellung. SrJ_2 entsteht, analog CaJ_2, aus Strontiumhydroxyd, -carbonat oder -sulfid und Jodwasserstoff, oder Jod und einem Reduktionsmittel (S, SO_2), ferner beim Erhitzen von metallischem Sr im Joddampf (Bunsen und Matthiessen[74])).

Eigenschaften. Das wasserfreie Salz schmilzt nach den meist zu niedrigen Angaben von Carnelley[75]) bei 507°, und zwar unzersetzt nur unter Luftabschluß. Bei Gegenwart von (feuchter) Luft zersetzt es sich unter Bildung von Jod, das wahrscheinlich durch Oxydation des primär entstehenden Jodwasserstoffs entsteht ($SrJ_2 + 2H_2O = Sr(OH)_2 + 2HJ$). Das spez. Gew. des wasserfreien SrJ_2 ist bei 10° 4,415 (Bödeker[76])). Es kristallisiert nach Croft[77]) in 6-seitigen Tafeln mit 6 Mol H_2O, nach Tassily[78]) bei 60° aus der gesättigten Lösung mit 7 Mol H_2O.

Die Lösungswärme dieses Salzes in viel H_2O beträgt —4740 cal, die des wasserfreien +20500 cal, mithin seine Hydratationswärme 25240 cal (Tassily).

Mit Benutzung dieser Werte berechnet sich die Bildungswärme des wasserfreien SrJ_2 aus den Elementen nach den Thomsenschen Zahlen zu 122960 cal. Tassily fand sie zu 112300 cal.

SrJ_2 ist in Wasser sehr leicht löslich. Die Löslichkeit ist von Kremers[79]) und Étard[80]) bestimmt worden. Es lösen sich in 100 Teilen H_2O (K.) bei

0°	20°	40°	70°	100°	
164	179	196	250	370	Teile SrJ_2

in 100 Teilen Lösung (Étard) bei

—20°	60,0 Teile SrJ_2		63°	68,5 Teile SrJ_2
—10°	60,3 „ „		77°	70,5 „ „
— 3°	62,2 „ „		81°	74,0 „ „
+ 7°	63,0 „ „		97°	79,2 „ „
+11°	63,4 „ „		105°	79,4 „ „
18°	63,5 „ „		120°	80,8 „ „
38°	64,8 „ „		175°	85,6 „ „
52°	66,0 „ „			

Auch die molekulare Löslichkeit der Strontiumsalze steigt in der Reihenfolge $SrCl_2$, SrBr, SrJ_2, denn nach Kremers lösen sich z. B. bei 0° in 100° g H_2O

2,79 Mole $SrCl_2$, 3,54 Mole $SrBr_2$, 4,81 Mole SrJ_2.

Die Dichte von SrJ_2-Lösungen ist bei 19,5°, bez. auf Wasser derselben Temperatur, nach Gerlach[81])

Teile SrJ_2 in 100 H_2O	s
5	1,045
10	1,091
20	1,200

Teile SrJ_2 in 100 H_2O	s
30	1,330
40	1,491
50	1,695
60	1,955
65	2,150

Das elektrische Leitvermögen von wässrigen SrJ_2-Lösungen ist von Jones und Caldwell[82]) bei 25° gemessen worden, ebenso das eines äquivalenten Gemisches von SrJ_2 und CdJ_2. Die Leitfähigkeit des Gemisches ist in konzentrierten Lösungen geringer als in den entsprechenden SrJ_2-Lösungen; daraus geht hervor, daß in diesen die beiden Salze komplexe Ionen (CdJ_4'') bilden. Von Jones und Lindsay[83]) ist das Leitvermögen des SrJ_2 auch im Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol und in Mischungen derselben mit Wasser bei 0 und 25° gemessen worden. Die Messungen in den reinen Lösungsmitteln ergeben folgende Zahlenreihen:

v	μ 0°	μ 25°	Temp.-Koeff.
	1. Wasser.		
32	113,1	205,3	3,29
64	117,7	214,4	3,87
128	122,1	223,1	4,04
256	126,0	231,8	4,23
512	129,8	240,2	4,42
1024	132,6	245,4	4,53
	2. Methylalkohol.		
32	75,82	101,4	1,02
64	85,01	115,3	1,21
128	94,76	128,6	1,35
256	104,4	141,4	1,48
512	114,0	153,9	1,60
1024	123,4	166,3	1,72
	3. Äthylalkohol.		
32	17,44	24,00	0,262
64	20,28	28,88	0,344
128	23,66	33,53	0,396
256	27,00	38,88	0,475
512	32,07	46,13	0,562
1024	36,01	51,25	0,610
	4. Propylalkohol.		
32	4,70	7,58	0,115
64	5,62	8,84	0,129
128	6,52	10,20	0,147
256	7,41	11,32	0,156

Auffallend ist das kontinuierliche Abnehmen des Temperaturkoeffizienten in der Reihe von Wasser bis Propylalkohol. Dies läßt darauf schließen, daß die Assoziation des Salzes mit dem Lösungsmittel in derselben Reihenfolge abnimmt. In den Mischungen von Methylalkohol mit Wasser sinkt das Leitvermögen, z. B. μ_{32} keineswegs mit steigendem Prozentgehalte des Alko-

hols, sondern erreicht bei einer gewissen Konzentration desselben ein Minimum, z. B. ist in Methylalkohol-Wasser μ_{32}

% Alkohol	bei 0°	bei 25°
0	113,1	205,3
20	63,06	131,3 (25 %)
50	50,19	103,8
75	55,53	98,09
100	75,82	101,4

Ein Strontiumoxyjodid wurde von Tassily[84]) auf dieselbe Weise wie das Oxybromid erhalten. Es hat die Formel $2SrJ_2 \cdot 5SrO \cdot 30H_2O$, seine Individualität darf aber als zweifelhaft gelten.

Strontiumpolyjodid wurde von Jul. Meyer[85]) auf dieselbe Weise wie CaJ_4 in fester Form dargestellt, es steht ihm auch in seinen Eigenschaften sehr nahe. Seine Existenz wird durch die erhebliche Herabsetzung des Joddampfdrucks in dem Gemisch erwiesen. Die quantitative Bestimmung desselben, sowie die nähere Charakterisierung der entstehenden Polyjodide steht jedoch noch aus. Die Löslichkeit des Jods in 100 ccm einer 10proz. SrJ_2-Lösung beträgt 6,616 g J bei 13,5°.

Strontiumcyanid, $Sr(CN)_2$, M.-G. = 139,6, entsteht wie Calciumcyanid aus Cyanwasserstoff und Strontiumhydroxyd und beim Schmelzen von Ferrocyanstrontium und Auslaugen der Schmelze mit Wasser (Schulz[86])). Seine Lösungen reagieren infolge Hydrolyse alkalisch und werden daher durch Säuren, auch CO_2, leicht zersetzt. Beim Einengen der Lösungen im Vakuum entstehen nach Joannis[87]) orthorhombische Kristalle der Formel $Sr(CN)_2 + 4H_2O$, die beim vollständigen Trocknen Wasser und Cyanwasserstoff abgeben.

Strontiumrhodanid, $Sr(CNS)_2$, M.-G. = 203,8 (Meitzendorff[88])), ist in Wasser leicht löslich und kristallisiert mit 3 Mol H_2O.

Strontiumoxyd, SrO, M.-G. 103,6 und **Strontiumhydroxyd,** $Sr(OH)_2$, M.-G. 121,6.

Das wasserfreie Strontiumoxyd kann durch starkes Glühen des Carbonats, Nitrats, Jodats oder Hydroxyds, ferner durch Zersetzung des Sulfids mit Wasserdampf dargestellt werden (Zionaczynski[89])). Technische Bedeutung kommt jedoch nur der Darstellung des Hydroxyds zu. Als Ausgangsmaterial für das letztere dient vornehmlich der Strontianit ($SrCO_3$) oder der Cölestin ($SrSO_4$). Ersterer wird durch Brennen — bei höherer Temperatur als Kalkstein — in das Oxyd verwandelt und dieses gelöscht. Strontiumsulfat wird entweder durch Kohle zu Sulfid reduziert oder durch Schmelzen mit Soda unter Druck in Carbonat verwandelt und dieses, wie beschrieben, weiter verarbeitet. Aus dem Sulfid wird das Hydroxyd auf feuchtem Wege durch stärkere oder schwächere Basen dargestellt. Die technischen Einzelheiten sind ähnliche, wie sie bei der Darstellung des $Ba(OH)_2$ beschrieben werden (Claus[90]), Pattinson[91]), de Lalande[92]), Trachsel[93]), Mactear[94])). Schließlich kann das Strontiumhydroxyd seiner Schwerlöslichkeit wegen auch aus den Lösungen aller löslichen Sr-Salze mit starken Basen gefällt werden. Elektrolytisch wurde es von Taquet[95]) ebenso wie $Ba(OH)_2$ mit löslichen Metallanoden erhalten. Auch die Verfahren von Schultze und Frank (vgl. BaO) sind zur Darstellung von SrO geeignet.

Eigenschaften. Das wasserfreie Strontiumoxyd ist eine weiße amorphe Masse vom spez. Gew. 3,93—4,61 (Clarke[96]), Filhol[97])). Kristallinisch ist es von Brügelmann[98]) in zwei Formen erhalten worden, je nachdem es

durch heftiges Glühen des Nitrats oder Carbonats dargestellt wurde, und zwar vom spez. Gew. 4,57 und 4,75. Es schmilzt nach Moissan[99]) schwerer als BaO, leichter als CaO, z. B. im elektrischen Ofen bei 500 Volt und 75 Amp.

Das Strontiumoxyd verbindet sich unter lebhafter Wärmeentwickelung mit Wasser zu Strontiumhydroxyd, welches in drei verschiedenen Hydraten bekannt ist. Das wasserreichste ist das Oktohydrat $Sr(OH)_2 + 8H_2O$, welches aus der gesättigten Lösung in durchsichtigen, tetragonalen Kristallen entsteht (Brooke[100]), v. Foullon[101])). Berthelot[102]) gibt wohl irrtümlich einen Gehalt von 9 Mol Kristallwasser an. Das spez. Gew. desselben beträgt 1,396 (Filhol, l. c.). Über Schwefelsäure und beim Verwittern verwandelt es sich in das Monohydrat $Sr(OH)_2H_2O$ (Bloxam[103]), Heyer[104]), Finkner[105])). Bei 100° geht dieses ebenso wie Oktohydrat in das kristallwasserfreie Strontiumhydroxyd, $Sr(OH)_2$ über, welches die Dichte 3,625 besitzt. Dasselbe geht durch Glühen bei 700° in das Oxyd über (Herzfeld und Stiepel[106])).

Die Bildungswärme des wasserfreien Oxyds aus den Elementen beträgt nach Thomsen 128440 cal, die Hydratationswärme mit 1 Mol H_2O 17700 cal, mit weiteren 7 Mol H_2O 26280 cal. Die Lösungswärme des wasserfreien Oxyds in viel Wasser beträgt 29340 cal, dementsprechend die des wasserfreien Hydroxyds +11640 cal und die des Oktohydrats —14640 cal.

Die Dampfdrucke der einzelnen Hydrate sind von Müller-Erzbach[107]) bei 15° bestimmt worden. Sie betrugen von

$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O \longrightarrow Sr(OH)_2 \cdot 2H_2O$ 9,4 mm Hg
$Sr(OH)_2 \cdot 2 \longrightarrow Sr(OH)_2 \cdot H_2O$. 3,2 „ „
$Sr(OH)_2 \cdot H_2O \longrightarrow Sr(OH)_2$ . . . 0 „ „

Müller-Erzbach nimmt daher die Existenz eines sonst nicht bekannten Hydrats $Sr(OH)_2 \cdot 2H_2O$ an.

Das Oxyd oder das wasserfreie Hydroxyd nimmt bei 100° nach Scheibler[108]) trockenes Kohlendioxyd nicht auf, sondern erst bei höherer Temperatur (Raoult[109])); doch wird dasselbe durch das Hydrat $Sr(OH)_2H_2O$ schon bei tieferer Temperatur absorbiert. Es handelt sich im ersteren Falle wohl nur um eine große Langsamkeit der CO_2-Aufnahme.

In Wasser ist Strontiumhydroxyd nur schwer löslich. Die Löslichkeit beträgt nach Scheibler[110]) in 100 Teilen Lösung bei

t°	Teile SrO	$Sr(OH)_28H_2O$	t°	Teile SrO	$Sr(OH)_28H_2O$
0	0,35	0,90	60	3,03	7,77
10	0,48	1,23	70	4,35	11,16
20	0,68	1,74	80	6,56	16,83
30	1,00	2,57	90	12,00	30,78
40	1,48	3,80	100	18,60	47,71
50	2,13	5,46	101,2	19,40	49,75

Die Existenz eines Umwandlungspunktes der einzelnen Hydrate (Knickpunktes) geht aus der Löslichkeitskurve nicht hervor; die Löslichkeit bezieht sich daher wahrscheinlich auf das Oktohydrat, das bei der höheren Temperatur instabil sein muß.

Durch Basen wird die Löslichkeit bedeutend vermindert und zwar mehr, als durch die Zurückdrängung der Dissoziation erklärt werden kann. Sie beträgt nach Sackur[111]) bei 25° in Grammäquivalenten im Liter:

NaOH	$^1/_2Sr(OH)_2$	KOH	$^1/_2Sr(OH)_2$
0	0,164	0,106	0,097
0,097	0,107	0,212	0,063
0,226	0,065	0,637	0,027
0,484	0,032		

NH_3		$^1/_2SrCl_2$	
0,138	0,156	0,099	0,152
0,267	0,152	0,197	0,148
0,544	0,149	0,296	0,144
0,286	0,144	0,591	0,140
1,055	0,139		

$^1/_2Sr(NO_3)_2$	
0,157	0,152
0,314	0,149
0,628	0,147

Die Löslichkeitsbeeinflussung durch Strontiumsalze, die doch auch ein gemeinsames Ion haben, ist außerordentlich gering, so daß man die Bildung von Komplexen (basischen Salzen) zwischen $Sr(OH)_2$ und den Strontiumsalzen annehmen muß.

Leicht löslich ist Strontiumhydroxyd in Zuckerlösungen, in denen es ein Strontiumsaccharat bildet. Die Löslichkeit beträgt im Liter nach Scheibler[112])

t^0	g Zucker	g SrO	g $Sr(OH)_2 8H_2O$
0^0	21,80	6,60	16,93
10^0	28,79	8,71	22,35
20^0	37,31	11,29	28,96
30^0	48,13	14,57	37,37
40^0	63,18	19,12	49,05
50^0	93,58	28,32	72,65

Das mol. Leitvermögen von $Sr(OH)_2$-Lösungen beträgt nach Ostwald[113]) bei 25^0 umgerechnet[10]) in Ω^{-1}

v =	32	64	128	256	512	1024
λ =	405	419	432	446	451	452

Strontiumhydroxyd ist also eine starke Base, da das Äquivalentleitvermögen bez. der Dissoziationsgrad mit wachsender Verdünnung nur wenig zunimmt.

Strontiumsuperoxyd, SrO_2. M.-G. 119,6.

Das Strontiumsuperoxyd ähnelt in seinem Verhalten mehr dem Calcium- als dem Bariumsuperoxyd, da es nicht wie letzteres durch Erhitzen des Oxyds an der Luft dargestellt werden kann. Dagegen erhielt Struve[114]) kleine Mengen desselben durch Glühen von Strontiumcarbonat im Sauerstoffstrom. Das Superoxydhydrat wurde zuerst von Thénard[115]), später von Convoy[116]) und Schöne[117]) aus Strontiumhydroxydlösungen mit Wasserstoff- oder Natriumsuperoxyd erhalten. Es kristallisiert mit 8 Mol H_2O in Kristallen, die dem entsprechenden Hydrat von BaO_2 isomorph sind. Convoy erhielt auch Hydrate mit 10 und 12 Mol H_2O. Es ist schwer löslich in Wasser und Alkalien, löslich in Säuren. Bei 100^0 gibt es sein Kristallwasser ab und

schmilzt bei Rotglut. Bei höherer Temperatur gibt es Sauerstoff ab, und zwar muß sein Dissoziationsdruck größer sein als der des BaO_2, da ja die umgekehrte Reaktion wenigstens beim O_2-Partialdruck der Luft praktisch nicht ausführbar ist. Die Bildungswärme des gelösten Strontiumsuperoxyds aus Strontium und Sauerstoff beträgt nach de Forcrand[118]) 142075 cal.

Strontiumsulfid, SrS. M.-G. 119,7.

Strontiumsulfid entsteht ebenso wie Calciumsulfid durch Glühen des Sulfats mit Kohle (Berthier[119])), des Carbonats mit Schwefelkohlenstoffdampf (Schöne[120])) und bei Erwärmen des Oxyds im Schwefelwasserstoffstrom. Bei Rotglut verläuft die letztere Reaktion in umgekehrter Richtung, d. h. das Sulfid wird durch Wasserdampf zersetzt

$$SrO + H_2S \rightleftarrows SrS + H_2O$$

(Mourelo[121])). Von Kern[122]) wurde es durch Glühen von Strontiumthiosulfat erhalten.

Eigenschaften. Strontiumsulfid ist gewöhnlich amorph. Kristallinisch ist es bis jetzt nur mit Hilfe des elektrischen Ofens erhalten worden (aus $SrSO_4$ und C), und zwar nach Mourlot[123]) und W. Müller[124]) in glattflächigen Hexaedern des regulären Systems von der Dichte 3,7, bez. 3,3.

Das Strontiumsulfid besitzt in noch höherem Grade als das Calciumsulfid die Eigenschaft der Phosphoreszenz, jedoch ebenfalls nur, wenn es nicht ganz rein ist. Die Wirkung verschiedener Beimengungen auf die Färbung und Intensität der Phosphoreszenz ist eingehend von Vermeuil[125]), Mourelo[126]) und Lenard und Klatt[126a]) untersucht worden. Die letztere wird erhöht durch geringe Mengen Na_2CO_3 und NaCl, vermindert durch $CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$. Zur Erregung der Phosphoreszenz sind die nicht sichtbaren Strahlen des Spektrums am wirksamsten. Das Maximum der Lichtstärke des Emissionsspektrums liegt nach Lommel[127]) zwischen Gelb und Grün.

Die Bildungswärme des Strontiumsulfids aus den Elementen beträgt nach Sabatier[128]) 49600 cal. In Wasser ist Strontiumsulfid unter Hydrolyse nur sehr wenig löslich. Mit heißem Wasser zersetzt es sich unter Bildung von Strontiumhydroxyd und

Strontiumhydrosulfid, $Sr(SH)_2$. Dieses entsteht außerdem ebenso wie die entsprechende Calciumverbindung (s. d.) durch Einleiten von H_2S in gesättigte Strontiumhydroxydlösung und Auflösen von SrS in H_2S-haltigem Wasser. Beim Verdunsten der Lösung im Vakuum entstehen säulenförmige Kristalle, die in trocknem Zustande an der Luft nicht verwittern. Beim Erhitzen schmelzen sie zunächst in ihrem Kristallwasser und zersetzen sich dann in H_2S und SrS.

Strontiumtetrasulfid, SrS_4. Beim Kochen von Strontiummonosulfid und Schwefel mit Wasser entsteht eine Lösung, die beim Verdunsten im Vakuum unterhalb 16° einen dicken Sirup von der Zusammensetzung $SrS_4 \cdot 6H_2O$ hinterläßt. Derselbe erstarrt bei 8° kristallinisch (Schöne[129])). Diese Kristalle bilden rote Prismen, sind stark hygroskopisch und leicht löslich in Wasser und Alkohol; sie schmelzen bei 25°, und geben bei 100° 4 Mol H_2O ab. Engt man den bei 15° erhaltenen Sirup bei höherer Temperatur, etwa 25°, im Vakuum noch weiter ein, so erhält man hellgelbe Kristalle der Formel $SrS_4 + 2H_2O$.

An der Luft oxydiert sich sowohl das Dihydrat wie das Hexahydrat. Die entstehende rubinrote, in Rhomboiden kristallisierende Verbindung hält

Schöne (l. c.) für die Verbindung $SrO \cdot SrS_4 \cdot 12H_2O$, Geuther[130]) dagegen für Mischkristalle die Zusammensetzung $SrS_2O_3 + 5SrS_2 \cdot H_2O + 6H_2O$. Ein Strontiumdisulfid ist aber sonst nicht bekannt.

Eine kalte wässrige Lösung von Strontiumtetrasulfid nimmt noch soviel Schwefel auf, wie zur Bildung in die Verbindung SrS_5 notwendig ist. Doch ist dieselbe in festem reinem Zustande nicht bekannt, da beim Abdampfen eine Zersetzung und Schwefelabscheidung stattfindet (Berzelius, Schöne, l. c.).

Strontiumnitrid, Sr_3N_2, wurde von Maquenne[131]) durch Erhitzen von Strontiumamalgam im Stickstoffstrom als eine schmelzbare Masse erhalten, die bei hoher Temperatur dichte Dämpfe bildet. Mit Wasser zersetzt es sich unter Bildung von Strontiumhydroxyd und Ammoniak. Beim Erhitzen mit Kohle bildet es ebenso wie Ba_3N_2 zum Teil $Sr(CN)_2$, doch in viel geringerem Maße. Mit CO bildet es kein Cyanid, sondern nur Strontiumoxyd, Kohle und Stickstoff.

Strontiumsilicid, $SrSi_2$, ist von Bradley ebenso wie Calciumsilicid (s. d.) dargestellt worden.

Strontiumphosphid, Sr_3P_2, wurde von Jaboin[132]) durch Reduktion von Triorthophosphat mit Kohle im elektrischen Ofen dargestellt. Seine Eigenschaften sind denen des Calciumphosphids analog. Seine Dichte beträgt bei 15^0 2,68.

Strontiumselenid, SrSe, wurde von Fabre ebenso wie CaSe dargestellt (s. d.).

Strontiumarsenid, Sr_3As_2, wurde von Lebeau[133]) durch Reduktion von Strontiumarsenid mit Kohle im elektrischen Ofen dargestellt. Seine Dichte beträgt bei 15^0 3,6. Die Heftigkeit seiner Reaktionen steht zwischen der des Calcium- und Bariumarsenids.

Strontiumborid, SrB_6, wurde von Moissan und William[134]) durch Reduktion von Strontiumborat mit Kohle im elektrischen Ofen dargestellt. Dichte = 3,28. Seine Eigenschaften sind dem des Calciumborids ähnlich, doch wird es durch Fluor nicht so leicht angegriffen wie dieses.

Strontiumcarbid, SrC_2. M.-G. = 111,6.

Es entsteht wie die Carbide der anderen Erdalkalien im elektrischen Ofen aus Strontiumoxyd und Kohle (Moissan[135])). Seine Eigenschaften und Reaktionen sind dieselben wie die des Calciumcarbids (s. d.). Mit Wasser entwickelt es Acetylen. Sein spez. Gew. beträgt 3,19.

Strontiumchlorit, $Sr(ClO_2)_2$, wurde von Millon ebenso wie $Ba(ClO_2)_2$ dargestellt. Es zersetzt sich schon bei etwas niedrigerer Temperatur als dieses.

Strontiumchlorat, $Sr(ClO_3)_2$. M.-G. = 254,5. Die Darstellung des Strontiumchlorats ist analog der des entsprechenden Ca-Salzes (s. d.). Über die verschiedenen Modifikationen des Salzes und seinen Kristallwassergehalt liegen sich zum Teil einander widersprechende ältere Angaben vor (Wächter[136]), Souchay[137])), daher hat Potilitzin[138]) eine Neuuntersuchung unternommen. Er erhielt bei 20^0 aus der gesättigten Lösung wasserfreie rhombische Oktaeder; aus einer stark übersättigten Lösung, ferner bei 0^0 und -10^0 erhielt er drei andere, ebenfalls wasserfreie Modifikationen. Die Umwandlungspunkte und ihre Stabilitätsgrenzen sind jedoch nicht untersucht. Bei -40^0 kristallisiert ein Hydrat mit 3 Mol H_2O aus. Bei -95^0 erstarrt die 61 proz. Lösung zu einer festen Gallerte. Das wasserfreie Salz (spez. Gew. 3,152, Schröder[139])) kann bis 290^0 ohne Gewichtsver-

lust erhitzt werden. Bei dieser Temperatur tritt Sauerstoffabgabe ein. Es entsteht zunächst Chlorid und Perchlorat, das aber rasch wieder zersetzt wird (Potilitzin, l. c.). In Wasser ist das Salz leicht, in reinem Alkohol jedoch nur wenig löslich. Auf Kohle verpufft es mit roter Flamme.

Strontiumperchlorat, $Sr(ClO_4)_2$, M.-G. = 286,5, entsteht aus Strontiumhydroxyd und Überchlorsäure. Die Kristalle sind sehr zerfließlich, in Wasser und auch Alkohol löslich. Die letztere Lösung verbrennt mit purpurner Flamme (Serullas[140]).

Strontiumbromat, $Sr(BrO_3)_2$, M.-G. = 338,5, entsteht beim Auflösen von Brom in Strontiumhydroxyd, es läßt sich jedoch nicht vollständig von dem gleichzeitig entstehenden Bromid trennen (Löwy[141]). Rein erhält man es durch Auflösen von $SrCO_3$ in $HBrO_3$ (Rammelsberg[142]). Es kristallisiert in monoklinen Säulen mit 1 Mol Kristallwasser, vom spez. Gewicht 3,773. In Wasser ist es leicht löslich (1 Teil $Sr(BrO_3)_2$ in 3 Teilen kaltem H_2O). Bei 100° verliert es sein Kristallwasser und beginnt bei 240° sich zu zersetzen. Nach Potilitzin[143]) steigt die Zersetzungsgeschwindigkeit mit der Temperatur; bei konstanter Temperatur geht sie durch ein stark ausgeprägtes Maximum hindurch. Es wird Sauerstoff und Brom entwickelt, und zwar sinkt die Bromabgabe mit wachsender Temperatur. Nach Beendigung der Zersetzung beträgt die Bromabgabe in Prozenten

bei 251°	18,8 Proz.	271°	1,85 Proz.
265°	2,10 „	287°	1,75 „

Diese Erscheinung läßt sich theoretisch so deuten: die Reaktion

$$SrO + Br_2 = SrBr_2 + O$$

geht nach Thomsen unter Wärmeaufnahme von statten, mithin muß sich das Gleichgewicht mit wachsender Temperatur zugunsten der endothermen Verbindungen ($SrBr_2$ und O) verschieben.

Strontiumjodat, $Sr(JO_3)_2$. M.-G. = 437,3. Da das Strontiumjodat in Wasser nur wenig löslich ist, so kann es außer nach den beim Bromat angegebenen Verfahren auch durch Ausfällen von $SrCl_2$ mit KJO_3 dargestellt werden. Nach Ditte[144]) kristallisiert das Salz aus salpetersauren Lösungen bei 60—70° wasserfrei, bei gewöhnlicher Temperatur mit 1 Mol Kristallwasser aus. In der Kälte erhält man aus neutralen Lösungen ein Hexahydrat (Rammelsberg[145]). Es löst sich in 342 Teilen Wasser von 15° und 100 Teilen von 100°. Das Kristallwasser ist nur schwierig zu entfernen. Bei weiterem Erhitzen gibt es Jod und Sauerstoff ab.

Strontiumperjodat. Das normale Perjodat, $Sr(JO_4)_2 \cdot 6H_2O$, entsteht aus Überjodsäure und Strontiumcarbonat. Über konzentrierter H_2SO_4 gibt es nur 4 Mol H_2O ab. Das restierende Dihydrat hat einen so geringen Dampfdruck, daß es erst bei 160° entwässert werden kann (Rammelsberg[146]).

Ebenso wie das Calciumperjodat bildet auch das Strontiumperjodat eine Reihe von basischen Salzen, mit 1, 2 und 5 Mol SrO und 1, 3, 4 Mol H_2O, die auch von denselben Autoren dargestellt worden sind.

Strontiumhydrosulfit, SrS_2O_4, entsteht wie das entsprechende Calciumsalz aus Strontiumhydrür und Schwefeldioxyd beim Erwärmen (Moissan).

Strontiumsulfit, $SrSO_3$, ist in Wasser schwer löslich und kann daher durch Fällen von $SrCl_2$-Lösung mit Na_2SO_3 dargestellt werden, ferner durch Erhitzen von Strontiumoxyd mit Schwefeldioxyd auf 230—290° (Birnbaum und Wittich[147]). Es kristallisiert wasserfrei in flachen rechtwinkligen Prismen

(Rammelsberg[148])). Beim Glühen zersetzt es sich in ein stark phosphoreszierendes Gemenge von SrS und $SrSO_4$ (Forster[149]), Mourelo[150])).

Strontiumthiosulfat, SrS_2O_3, entsteht wie CaS_2O_3 durch Oxydation von SrS an der Luft oder Kochen von Strontiumhydroxyd, Schwefel und Schwefeldioxyd. Aus der konzentrierten wässrigen Lösung wird es durch Alkohol in Kristallen mit 1 und 5 Mol H_2O gefällt (Kessler[151])). Marignac[152]) beschreibt sehr große monokline Kristalle mit 5 Mol H_2O, die nur schwer vollständig entwässert werden können. Beim Glühen zersetzt es sich nach Mourelo (l. c.), in Sulfid, Sulfat und Schwefel nach der Gleichung $4SrS_2O_3 = SrS + 3SrSO_4 + 4S$. Es löst sich in 4 Teilen Wasser von 13° und 1,75 Teilen von 100°.

Strontiumsulfat, $SrSO_4$, M.-G. 183,7, kommt wasserfrei in der Natur in schönen rhombischen Kristallen[153]) als Cölestin vor. Künstlich entsteht es aus Strontiumoxyd und Schwefelsäure, ferner seiner Schwerlöslichkeit wegen aus den Lösungen aller Strontiumsalze mit Sulfaten und durch Schmelzen von Kaliumsulfat mit Strontiumchlorid. Die Kristallwinkel des gefällten weichen gewöhnlich von denen des natürlichen ab. Es ist mit Bariumsulfat isomorph und bildet mit ihm gemischt den Barytcölestin.

Das spez. Gew. des Cölestins beträgt 3,925, das des gefällten Salzes 3,71.[154]) Bei starkem Erhitzen dissoziiert es in SrO und SO_3 (Boussingault[155])). Daher wird es beim Glühen basisch und durch andere Säuren in die entsprechenden Sr-Salze umgewandelt.[156]) Kohle, feuchtes Kohlenoxyd, Wasserstoff, Eisen und Zink reduzieren es zu Strontiumsulfid (Jaquemin[157]), d'Heureuse[158])). Bei Weißglut schmilzt es, jedoch nicht unzersetzt. Das entektische Gemisch mit $NaNO_3$ enthält 1,845 Proz. $SrSO_4$ (Guthrie[159])).

Löslichkeit. Das Strontiumsulfat ist in Wasser nur schwer löslich, und zwar schwerer als $CaSO_4$, leichter als $BaSO_4$. Die neuesten und ausführlichsten Bestimmungen seiner Löslichkeit sind von Wolfmann[160]) ausgeführt worden. Nach diesem lösen sich in 100 g H_2O bei

0—5°	10—12°	20°	30°	50°	80°	90°	95—98°
0,0983	0,0994	0,1479	0,1600	0,1629	0,1688	0,1727	0,1789 g $SrSO_4$

Holleman[161]) fand aus der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der gesättigten Lösung die Löslichkeit bei 16,1° zu 0,0993 g, bei 26,1° zu 0,0997 g im Liter. Kohlrausch und Rose[162]) fanden 0,114 g = 0,0006 Millimol/Liter bei 18°.

Sicherlich ist ebenso wie beim Gips die Löslichkeit von der Korngröße des zur Sättigung benutzten Bodenkörpers abhängig. Die Löslichkeit ist in Lösungen von Alkalinitraten und Chloriden größer als in reinem Wasser (Virek[163])). Nach Wolfmann (l. c.) beträgt sie in einer 10proz. Lösung der folgenden Elektrolyte in 1000 g

	20°	98°
$NaNO_3$	0,7032 g	0,8422 g
HNO_3	0,7000 „	0,8744 „
NH_4NO_3	0,7011 „	0,8094 „
$Ca(NO_3)_2$	0,4021 „	0,4398 „
NaCl	0,6302 „	0,6913 „
HCl	0,6003 „	0,6694 „
NH_4Cl	0,6394 „	0,6902 „
$SrCl_2$	0,1499 „	0,2096 „
$CaCl_2$	0,3134 „	0,3579 „

Die Erhöhung der Löslichkeit wird offenbar durch doppelten Umsatz und Komplexbildung verursacht; im allgemeinen wirken die Nitrate ebenso wie beim $CaSO_4$ stärker als die Chloride. Es ist auffällig, daß auch Strontiumchlorid trotz des Einflusses der gleichen Ions die Löslichkeit erhöht; noch stärker wirkt Strontiumnitrat. Bei 20° ist nämlich die Löslichkeit von $SrSO_4$ in Lösungen von $Sr(NO_3)_2$

% $Sr(NO_3)_2$	1	5	10	20	30	40
g $SrSO_4$ im l	0,1573	0,1776	0,1984	0,1896	0,1903	0,1800

Es muß in diesen Lösungen eine sehr weitgehende, vermutlich kationische Komplexbildung stattfinden.

Auch in Säuren ist die Löslichkeit größer als in Wasser. Nach Ostwald und Banthisch[164]) beträgt die Löslichkeitszunahme bei 20° in

n	HCl	HNO_3
0,2	0,29 mg	0,73
0,5	0,96 „	1,46
1	1,72 „	2,01
2	2,20 „	2,44
10	3,25 „	3,22

Vermindert wird die Löslichkeit durch Na_2SO_4, verdünnte H_2SO_4 und Alkohol. In absolutem Alkohol ist es fast völlig unlöslich.

Die spezifische Leitfähigkeit der gesättigten Lösung beträgt nach Kohlrausch und Rose (l. c.) in reziproken Ohm

$t =$	2,85°	10,18°	17,38°	32,26°
$\varkappa \cdot 10^6 =$	85,8	105,5	126,7	173,1

Strontiumhydrosulfat, $Sr(HSO_4)_2$, ist von Schultz[165]) aus einer gesättigten Lösung von heißer konzentrierter Schwefelsäure erhalten worden. An feuchter Luft sollen Kristalle mit 1 Mol. H_2O entstehen.

Strontiumpyrosulfat, SrS_2O_7, entsteht durch Vereinigung von $SrSO_4$ mit SO_3 (Schulze[166])).

Doppelsalze des Strontiumsulfats mit K_2SO_4 und $(NH_4)_2SO_4$ (ohne Kristallwasser) sind von Rose[167]) erhalten worden.

Strontiumdithionat, SrS_2O_6, entsteht wie das entsprechende Calciumsalz und ist mit diesem isomorph. Es löst sich nach Heeren[168]) in 4,5 Teilen Wasser von 16° und 1,5 Teilen von 100°. In Alkohol ist es schwer löslich.

Strontiumtetrathionat, SrS_4O_6, entsteht durch Oxydation des Thiosulfats mit Jod (Fordes und Gelis[169])). Beim Eindunsten der Lösung kristallisiert es nur zum Teil aus; der andere Teil zersetzt sich in Schwefel, Schwefeldioxyd und Strontiumsulfat.

Strontiumhyponitrit, $Sr(NO)_2$, wurde zuerst von Maquenne[170]) durch Auflösen von Silberhyponitrit in verdünnter Salpetersäure, Zusatz von Strontiumchlorid und, nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Chlorsilbers, von überschüssigem Ammoniak dargestellt. Er erhielt Kristalle mit wechselnden Mengen H_2O. Kirschner[171]) gewann es durch Auflösen des Silbersalzes in konzentriertem Ammoniak und Zusatz von $Sr(NO_3)_2$. Es muß mit Alkohol und Äther getrocknet werden, da es sein Kristallwasser leicht abgibt. Es enthält dann 5 Mol. H_2O. Die wässrige Lösung reagiert schwach alkalisch, mit Säure entwickelt sie Stickoxydul.

Strontiumnitrit, $Sr(NO_2)_2$.

Die Darstellung ist dieselbe wie die des entsprechenden Bariumsalzes.

Vogel[172]) erhielt es rein aus $AgNO_2$ und $SrCl_2$. Es kristallisiert in hexagonalen Kristallen mit 1 Mol. H_2O, und gibt dieses schwerer ab als $Ba(NO_2)_2$. Seine Löslichkeit beträgt bei 20°:

in 100 ccm H_2O	62,83 g	$Sr(NO_2)_2H_2O$
in 100 ccm 90proz. Alkohol	0,42 g	$Sr(NO_2)_2H_2O$
in 100 ccm 100proz. Alkohol	0,04 g	$Sr(NO_2)_2H_2O$.

Seine Löslichkeit steht also in der Mitte zwischen der des $Ca(NO_2)_2$ und $Ba(NO_2)_2$.

Strontiumnitrat, $Sr(NO_3)_2$; M.-G. = 211,7, kann ebenso wie Calciumnitrat aus Hydroxyd, -carbonat oder -sulfid und Salpetersäure hergestellt werden. Zur technischen Darstellung benutzt man seine viel geringere Löslichkeit und fällt es aus konzentrierten $SrCl_2$-Lösungen mit $NaNO_3$ aus (Muck[173])).

Eigenschaften. Das Strontiumnitrat kristallisiert in der Wärme aus der gesättigten Lösung in wasserfreien Oktaedern oder Würfeloktaedern aus. Sein spez. Gew. beträgt im Mittel 2,93 (Clarke[174])). Es schmilzt bei 645° (Carnelley[175])) und zersetzt sich bei höherer Temperatur, zunächst unter Abgabe von Sauerstoff. Der Schmelzpunkt wird durch Zusatz von KNO_3 naturgemäß erniedrigt. Das Minimum, die eutektische Mischung, liegt bei 285° und einem Gehalt von 25,81 Proz. $Sr(NO_3)_2$.

Aus der kaltgesättigten Lösung kristallisiert das Hydrat $Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ in monokliner Form aus, vom spez. Gew. 2,25 (15,5). Bei 100° verliert es vollständig sein Kristallwasser.

Die Bildungswärme des $Sr(NO_3)_2$ aus den Elementen beträgt nach Thomson 219820 cal, die Lösungswärme des wasserfreien Salzes in 400 Mol. H_2O = 4620 cal, die des Tetrahydrats in derselben Wassermenge — 12300 cal, mithin seine Hydratationswärme + 7680 cal.

Die molare Löslichkeit des Strontiumnitrats (ca. 2,7 molar) steht in der Mitte zwischen der des Calcium- und Bariumnitrats (5,2 resp. 0,33). Sie ist von Kremers[176]), Mulder[177]) und Étard[178]) bestimmt worden. Es lösen sich

in 100 Teilen H_2O			in 100 Teilen Lösung		
bei 0°	39,5	Teile $Sr(NO_3)_2$ (M.)	bei —6°	24,5	Teile $Sr(NO_3)_2$ (É.)
„ 5°	47,3	„ „	„ 14°	35,9	„ „
„ 10°	59,0	„ „	„ 20°	39,8	„ „
„ 20°	70,8	„ „	„ 32°	46,9	„ „
„ 30°	87,6	„ „	„ 53°	47,2	„ „
„ 40°	91,3	„ „	„ 76°	49,1	„ „
„ 50°	92,6	„ „	„ 94°	50,4	„ „
„ 60°	94,0	„ „	„ 110°	50,2 (?)	
„ 70°	95,6	„ „			
„ 80°	97,2	„ „			
„ 90°	99	„ „			
„ 100°	101,1	„ „			
„ 105°	102,3	„ „			
„ 107,9°	102,9	„ „			

Das spez. Gew. ist bei 19,5°, bezogen auf H_2O von 19,5° nach Gerlach[179])

% $Sr(NO_3)_2$ in 100 H_2O	s	% $Sr(NO_3)_2$ in 100 H_2O	s
5	1,041	25	1,235
10	1,085	29	1,292
15	1,131	35	1,354
20	1,181	40	1,422

Die thermische Ausdehnung von $Sr(NO_3)_2$-Lösung ist von Lannoy[180]) untersucht worden; er fand, daß das spez. Volumen jeder Konzentration eine Funktion zweiten Grades der Temperatur ist, also $v = v_0 + at + bt^2$. Die Koeffizienten a und b wachsen mit der Konzentration.

Die Siedepunkte konzentrierter Lösungen sind nach Gerlach[181])

Teile $Sr(NO_3)_2$ in 100 H_2O	t^0	Teile $Sr(NO_3)_2$ in 100 H_2O	t^0
12	100,5	81,4	104
24	101	89,6	104,5
34,8	101,5	97,6	105
45	102	105	105,5
54,4	102,5	112,2	106
63,6	103	116,5	106,3
72,6	103,5		

Die Siedepunktserhöhungen verdünnter Lösungen sind nach Smits[182])

Mol in 1000 g H_2O n	dt	$\frac{dt}{n}$	i
0,0429	$0,050^0$	1,166	2,24
0,0848	$0,098^0$	1,156	2,22
0,4142	$0,493^0$	1,190	2,19
0,9005	$1,094^0$	1,215	2,34

Die Gefrierpunkte konzentrierter Lösungen sind nach de Coppet[183])

% $Sr(NO_3)_2$ in 100 H_2O	t
10	$-2,0^0$
20	$-3,7^0$
25	$-4,6^0$
30	$-5,3^0$
35	$-6,25^0$

Die innere Reibung von $Sr(NO_3)_2$-Lösungen ist nach Wagner[184])

Mol in Liter	η 25°	s 25°
1	1,150	1,0822
1/2	1,0491	1,0419
1/4	1,0240	1,0208
1/8	1,0114	1,0104

Das Äquivalentleitvermögen ist von Kohlrausch und Grüneisen[185]) bei 18° und Kahlenberg[186]) bei 0° bestimmt worden.

v	λ 18°	v	μ 0° (Mol. Leitv.)
0,0001	111,74	4096	68,0
2	111,07	2048	67,4
5	109,76	1024	66,1
0,001	108,31	512	64,5
2	106,35	256	63,1
5	102,71	128	61,0
0,01	99,04	64	58,4

v	λ 18°	v	λ 0°
0,02	94,52	32	55,5
5	87,30	16	51,3
0,1	80,93	8	47,8
2	73,80	4	43,2
5	62,72	2	38,4
1,0	52,07	1	32,1
		0,5	23,5

In flüssigem Ammoniak ist $Sr(NO_3)_2$ beträchtlich löslich und ein guter Elektrolyt (Franklin und Kraus[187]).

Das Äquivalentleitvermögen ist in diesem Lösungsmittel bei — 35° (in reziproken Ohm)

v	λ	v	λ
151000	514,2	2677	240,8
107900	491,9	1797	221,9
74350	466,2	884,1	190,6
49900	431,4	593,3	173,7
20360	359,3	286,2	145,0
8108	299,0		
5441	275,8		

Der Grenzwert λ_∞ bei unendlicher Verdünnung ist viel größer als in wässrigen Lösungen, doch ist die elektrolytische Dissoziation geringer als in diesen, da das Leitvermögen mit wachsender Konzentration ziemlich rasch abnimmt.

In absolutem Alkohol ist $Sr(NO_3)_2$ nur schwer löslich. Nach Rose[188]) löst sich ein Teil $Sr(NO_3)_2$ in 8500 Teilen Alkohol und 60000 Teilen eines Gemisches aus gleichen Volumina Alkohol und Äther.

Strontium(dihydro)hypophosphit, $Sr(H_2PO_2)_2$, entsteht wie das entsprechende Calciumsalz beim Kochen von Strontiumhydroxydlösung mit Phosphor, oder durch Auflösen von Strontiumcarbonat in unterphosphoriger Säure (Rammelsberg). Es kristallisiert in luftbeständigen, kristallwasserfreien Blättchen. Seine Zersetzung beim Glühen ist analog der des Ca- und Ba-Salzes.

Strontiumhydrophosphit, $SrHPO_3$, wurde von Rose und Rammelsberg ganz ebenso wie die entsprechenden Ca- und Ba-Salze dargestellt. Seine Eigenschaften sind denen dieser Verbindungen durchaus ähnlich. Es kristallisiert mit 1 Mol H_2O.

Strontiumorthophosphate.

Von den drei möglichen Salzen sind nur zwei in festem Zustande bekannt, nämlich das tertiäre, Strontiumphosphat, $Sr_3(PO_4)_2$, und das sekundäre, Strontiumhydrophosphat, $SrHPO_4$.

Über ihre Löslichkeitsverhältnisse in Wasser und Säuren sowie ihre teilweise Zersetzung durch Wasser gilt dasselbe wie für die entsprechenden Salze des Calciums (vgl. S. 52). Exakte quantitative Bestimmungen liegen nicht vor, doch scheinen die Löslichkeitsprodukte der beiden Salze und daher auch ihre Löslichkeiten größer zu sein als bei den Calciumsalzen.

Auch die Darstellung ist dieselbe wie die der Ca-Salze; sie entstehen durch Fällen neutraler Sr-Lösungen mit den entsprechenden Alkaliphosphaten und beim Behandeln von Strontiumcarbonat mit wässriger Phosphorsäure.

Das tertiäre Salz entsteht immer amorph, das sekundäre kann auch kristallinisch erhalten werden, da sich der zuerst entstehende amorphe Niederschlag allmählich umwandelt (Joly[189]).

Die Wärmetönungen, die bei der Neutralisation von Phosphorsäure mit alkalischen Strontiumlösungen frei werden, sind von Berthelot[190]) gemessen worden.

Strontiumkaliumorthophosphat, $SrKPO_4$, und Strontiumnatriumorthophosphat, $SrNaPO_4$, sind von Rose[191]) und Ouvrard[192]) beim Schmelzen von Strontiumpyrophosphat mit Kalium- bez. Natriumcarbonat als in Wasser unlösliche Verbindungen erhalten worden.

Strontiumpyrophosphat, $Sr_2P_2O_7$, wird nach Schwarzenberg[193]) durch Glühen von sekundärem Orthophosphat oder durch Fällen von $Sr(NO_3)_2$ mit Natriumpyrophosphat erhalten. Es kann amorph und kristallinisch mit 1 Mol H_2O erhalten werden. In Wasser ist es wenig, in Säuren leicht löslich. Mit Na und K bildet es ebenfalls Doppelverbindungen vom Typus $SrK_2P_2O_7$. Das Na-Salz ist nur amorph, das K-Salz kristallinisch in hexagonalen Blättchen erhalten worden (Bare[194]), Ouvrard, l. c.).

Strontiummetaphosphat, $Sr(PO_3)_2$, wurde von Maddrell wie das entsprechende Ca-Salz erhalten. Polymer mit diesem ist das von Lüdert[195]) als Strontiumhexametaphosphat, $Sr_3P_6O_{18}$, angesprochene Salz.

Lindbom[196]) erhielt ein Doppelsalz, $Sr(PO_3)_2Na_2PO_3$.

Strontiumarsenit, $Sr(AsO_2)_2$, kann aus Ammoniumarsenit und Strontiumsalzen dargestellt werden. Es ist ziemlich leicht löslich.

Strontiumarsenat, $Sr_3(AsO_4)_2$, wurde ebenso wie das Ca- und Ba-Salz von Kotschubey dargestellt. Salkowsky[197]) erhielt jedoch aus Natriumarsenat und Strontiumchlorid stets ein Doppelsalz, $NaSrAsO_4$, welches beim Kochen mit Wasser in das Pyroarsenat, $Sr_2As_2O_7$, überging.

Joly[198]) erhielt ein Doppelsalz, $SrNaAsO_4 + 18H_2O$ und $SrNaAsO_4 + 9H_2O$.

Das Pyroarsenat wurde auch von Lefèvre[199]) durch Schmelzen von Strontiumoxyd und Kaliummetaarsenat in orthorhombischen Prismen erhalten.

Strontiumsulfoarsenite wurden ebenso wie die entsprechenden Ca- und Ba-Salze von Nilson untersucht. Er erhielt die Verbindungen

$$2Sr(AsS_3)_2 \cdot 5H_2O \text{ und } 2Sr(AsS_3)_2 \cdot 15H_2O.$$

Strontiumcarbonat, $SrCO_3$; M.-G. = 147,6, kommt in der Natur als Strontianit vor.

Darstellung. Infolge seiner Schwerlöslichkeit entsteht $SrCO_3$ aus allen Lösungen von Strontiumsalzen beim Zusatz von Ammoniumcarbonat. Als Ausgangsmaterial für die Technik dient vornehmlich Cölestin, $SrSO_4$. Er kann durch Schmelzen mit Soda (Urquhart und Rowell[200])), oder durch Kochen mit einer konzentrierten Lösung von Ammoniumcarbonat direkt in Strontiumcarbonat übergeführt werden (Mebus und Decastro[201])). Die Reinigung von Alkalien wird nach Heyer[202]) durch nochmaliges schwaches Glühen ermöglicht. Nach einem Verfahren von Lieber[203]) wird Strontiumsulfat durch Schmelzen mit $CaCl_2$, C und wenig Fe in $SrCl_2$ und dieses durch eine Lösung von Ammoniumcarbonat in $SrCO_3$ übergeführt. Nach Wackenroder[204]) wird gepulverter Cölestin in einer Lösung von Calciumsaccharat durch Kohlendioxyd in Carbonat verwandelt. Claus[205]) erhielt dasselbe durch Einleiten von Kohlendioxyd in eine Lösung von Strontiumsulfhydrat bei Gegenwart von Magnesiumchlorid. Doch ist es nach den älteren

Untersuchungen von Rivière und Scheurer-Kestner[206]) nicht möglich, vollständig sulfidfreies Carbonat zu erhalten. Die nachträgliche Reinigung desselben vergl. bei Brock und Marsch.[207]) Mit wasserfreiem Strontiumhydroxyd oder -oxyd reagiert CO_2 unter Bildung von Carbonat erst bei Rotglut (Scheibler[208]), Raoult[209])).

Eigenschaften. Der natürliche Strontianit kristallisiert in rhombischen Kristallen, die mit Aragonit isomorph sind. Das gefällte $SrCO_3$ ist amorph, kann aber nach Bourgeois[210]) durch Erhitzen mit Lösungen von Ammoniumsalzen oder Harnstoff, der sich bei dieser Temperatur in Ammoniumcarbonat umwandelt, auf 150—180° im geschlossenen Rohr in die kristallinische Modifikation übergeführt werden, ebenso durch Eintragen in geschmolzenes NaCl und KCl. Man erhält auf diese Weise längliche Prismen, die stark doppelbrechend sind. Strontiumcarbonat wird durch Hitze in Oxyd und Kohlendioxyd zersetzt, und zwar ist der Dissoziationsdruck der Kohlensäure geringer als beim $CaCO_3$. Jedoch ist die Zersetzung bei 1100° nach Conroy[211]) vollständig, d. h. der Dissoziationsdruck übersteigt eine Atmosphäre. Die Zersetzung geht nur langsam vorwärts, wird jedoch durch mechanische Entfernung des gebildeten Kohlendioxyds, z. B. durch Wasserdampf, beschleunigt.

Das spez. Gew. des amorphen $SrCO_3$ beträgt 3,62, das des Strontianits 3,605—3,625 (Schröder[212])). Die Bildungswärme des Strontiumcarbonats aus den Elementen beträgt nach Thomsen 281 170 cal, aus SrO und CO_2 55770 cal.

In Wasser ist Strontiumcarbonat nur sehr wenig löslich. Es lösen sich in einem Liter nach Bineau[213]) 10 mg, nach Holleman[214]) bei 8,8° 8,2 mg, bei 24,3° 10,4 mg, nach Kohlrausch und Rose[215]) bei 18° 11 mg. Diese Werte stimmen sehr gut überein, die wesentlich höheren Angaben von Fresenius und Kremers sind daher offenbar unrichtig. Das elektrische Leitvermögen der gesättigten Lösungen beträgt nach Kohlrausch[216]) in reziproken Ohm

bei 0,80°	$8{,}17 \cdot 10^{-6}$	bei 17,16°	$16{,}12 \cdot 10^{-6}$
„ 2,62°	8,79 „	„ 34,7°	29,3 „
„ 4,93°	9,69 „	„ 37,7°	32,1 „

Die gesättigte Lösung reagiert infolge von Hydrolyse alkalisch. Sie enthält also freie Hydroxylionen; dementsprechend ist die Löslichkeit in Ammoniaklösungen geringer, in Ammoniumsalzlösungen wegen Bildung von undissoziiertem NH_4OH jedoch größer als in reinem Wasser. In CO_2-haltigem Wasser ist die Löslichkeit ebenfalls größer, weil in diesem mit wachsendem Partialdruck von CO_2 eine Vermehrung der Ionen HCO_3' und eine Verminderung der Ionen CO_3'' eintritt. Das Löslichkeitsprodukt des $SrCO_3$ ist aber nur durch die Konzentration der letzteren bestimmt (s. $CaCO_3$). Beim Erhitzen von $SrCO_3$ mit Schwefel und Wasser im geschlossenen Rohr tritt nach Geitner[217]) eine allerdings vorübergehende Blau- oder Grünfärbung ein.

Strontiumcarbonat löst sich nach Guthrie[218]) in geschmolzenem Natriumnitrat auf und zwar beträgt seine Löslichkeit bei der Temperatur des eutektischen Punktes 0,69 Proz.

Strontiumsilicate kommen in der Natur zusammen mit Bariumsilikaten vor (siehe diese). Nach Jordis und Kanter können sie ebenso wie diese und die entsprechenden Ca-Verbindungen dargestellt werden und haben ähnliche Eigenschaften.

Strontiumborate. Wasserfreie Strontiumborate der Formeln $Sr(BO_2)_2$,

$Sr_3B_4O_9$, SrB_6O_{10}, SrB_4O_7 wurden ebenso wie die entsprechenden Calciumverbindungen von Ditte dargestellt. Guertler[219]) bewies durch Schmelzpunktsbestimmung der Gemische von SrO und B_2O_3 die Existenz der Verbindungen $2SrO \cdot B_2O_3$, $SrO \cdot B_2O_3$, $SrO \cdot 2B_2O_3$.

Auf feuchtem Wege, d. h. durch Ausfällen von löslichen Strontiumsalzen mit Borax, erhält man stets kristallwasserhaltige Niederschläge verschiedener Zusammensetzung, die infolge von Hydrolyse um so ärmer an Borsäure sind, je heißer sie gefällt werden. Da sie aber meistens noch das zur Fällung notwendige Alkalimetall enthalten (Na), so kommt den berechneten Formeln keine Sicherheit zu (Rose[220]), Laurent[221])).

Strontiumformiat, $Sr(HCO_2)_2$. Seine Lösungen entstehen durch Neutralisation von Ameisensäure mit Strontiumhydroxyd oder -carbonat. Aus denselben kristallisiert es nach Plathan[222]) oberhalb 71,9° wasserfrei, unterhalb dieser Temperatur in Kristallen mit 2 Mol H_2O, im rhombischen System, deren Hemiedrien von Gernez[223]) bestimmt worden sind. Die Dichte des wasserfreien Salzes beträgt 2,67, des wasserhaltigen 2,25 (Schröder[224])). Seine Löslichkeit ist von Plathan und Stanley bestimmt worden. Letzterer fand

t°	0°	11,0	28,6	37,4	51,4	67,5
g $Sr(HCO_2)_2\ 2H_2O$ in 100 H_2O	7,02	8,08	11,62	13,01	16,31	20,62

t°	81,5	86,0	91,7	100,0
lösl. %	26,14	27,58	27,01	26,57

Stanley gibt daher im Gegensatz zu Plathan den Umwandlungspunkt in die anhydrische Form zu 86° an.

Die Gefrierpunktserniedrigungen von Strontiumformiat-Lösungen sind von Calame[225]) gemessen worden.

c (Mol in 1000 g H_2O)	dt	$i = \frac{dt}{c \cdot 1{,}86}$
0,510	2,390°	2,52
0,252	1,210°	2,58
0,126	0,630°	2,69
0,063	0,338°	2,89

Wie die letzte Tabelle zeigt, ist die elektrolytische Dissoziation sehr beträchtlich.

Das Refraktionsäquivalent des Strontiumformiats für die A-Linie ist nach Kannonikow[226])

$$R\alpha = 36{,}58 \quad RA = 35{,}55.$$

Strontiumacetat, $Sr(C_2H_3O_2)_2$, kristallisiert in der Kälte mit 4 Mol H_2O, bei 15° mit 0,5 Mol. Die Existenzgrenzen sind nicht genauer bekannt.

Es ist wie die entsprechenden Ba- und Ca-Salze in Alkohol schwer, in Wasser leicht löslich.

Die Gefrierpunktserniedrigungen seiner Lösungen sind nach Calame[227])

Mol in 1000 g H_2O	dt°	$i = \frac{dt}{c \cdot 1{,}86}$	i ber.
0,510	2,535	2,67	1,76
0,255	1,245	2,62	1,84
0,126	0,635	2,71	2,02
0,063	0,335	2,86	2,18

Die unter „i ber." aufgeführten Werte sind aus den Messungen des elektrischen Leitvermögens von Mac Gregory[228]) berechnet. Sie sind durchweg ebenso wie beim Calcium- und Bariumacetat viel kleiner als die nach der osmotischen Methode erhaltenen.

Das Äquivalentleitvermögen der Strontiumacetate berechnet sich aus den Werten von Mac Gregory[229]) bei 18° in reziproken Ohm zu

c	λ	c	λ
0,0005	81,1	0,05	62,3
0,001	80,1	0,1	56,7
0,002	78,5	0,2	50,0
0,005	75,8	0,3	46,0
0,01	72,8	0,5	40,2
0,02	69,1	1,0	30,9
0,03	66,5		

Strontiumoxalat, SrC_2O_4, kristallisiert in der Kälte mit 2½ Mol H_2O, bei höherer Temperatur mit 1 Mol. Bei Temperaturerhöhung verhält es sich ebenso wie Calciumoxalat. Seine Löslichkeit ist jedoch beträchtlich größer. Kohlrausch und Rose[230]) fanden das Leitvermögen der gesättigten Lösung

bei	1,35°	15,9°	31,70°	37,27°
$\varkappa \cdot 10^6$	25,1	50,1	89,9	107,1

Daraus berechnen sie[162]) die Löslichkeit zu 0,046 g = 0,26 Millimol im Liter bei 18°.

Nach Herz und Muhs[231]) ist dieselbe größer, sie beträgt bei 26—27°

in Wasser	0,090 g $SrC_2O_4H_2O$
„ 0,58 n Essigsäure	0,525 „ „
„ 1,45 „ „	0,621 „ „
„ 2,87 „ „	0,641 „ „
„ 3,86 „ „	0,599 „ „
„ 5,79 „ „	0,497 „ „
„ 16,26 „ „	0,061 „ „

Strontiumtartrat, $SrC_4H_4O_6$, wurde von Marignac[232]) monoklin mit 3 Mol. H_2O erhalten. Die letztere Modifikation erhielten auch Herz und Muhs[233]) beim Fällen von Strontiumchlorid mit Kaliumnatriumtartrat. Seine Löslichkeit in Wasser und Essigsäure beträgt nach ihnen bei 26—27° im Liter

in Wasser	2,269 g
„ 0,565 n Essigsäure	6,782 „
„ 1,425 „ „	8,636 „
„ 2,85 „ „	9,961 „
„ 3,77 „ „	10,52 „
„ 5,65 „ „	9,82 „
„ 16,89 „ „	1,837 „

Die Mengen beziehen sich auf Salz, welches bei 70° getrocknet ist; welchen Wassergehalt es besitzt, wird nicht angegeben.

Marignac (l. c.) hat Doppelsalze des Strontiumtartrats mit Natrium-, Kalium- und Ammoniumtartrat beschrieben.

---

1) Gilberts Ann. **32,** 369, 1808.
2) Ann. d. Chem. u. Pharm. **94,** 111, 1855.
3) Lehrbuch, S. 423.

4) Ztschr. f. Elektrochem. **8,** 759, 1902.
5) Jahr.-Ber. 1859, 129.
6) Journ. f. prakt. Chem. **107,** 253, 1869.
7) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **23,** 122, 1890.
8) Journ. f. prakt. Chem. [2], **31,** 321, 1885.
9) Ostwald, Grundlinien 1900, S. 549.
10) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig 1898.
10a) Ztschr. physik. Chem. **35,** 318, 1900; s. a. Ztschr. f. Elektrochem. **7,** 254, 1900.
11) Ztschr. f. anorg. Chem. **29,** 145, 1902.
12) C. r. de l'Acad. d. sciences **134,** 100, 1902.
13) ibid. **133,** 1209, 1902.
14) Pogg. Ann. **1** 20.
15) Krist. Fluorverb. Göttingen 1863.
16) Ann. de chim. et de phys. [6], **3,** 5, 1884.
17) Dingl. Polyt. Journ. **253,** 440; **262** 143; D. R. P. 28062.
18) Jahresber. 1858, 124.
19) Ann. chim. phys. [3], **55,** 191, 1859.
20) Bull. de la Soc. Chim. de Paris **7,** 106, 1867.
21) Journ. Chem. Soc. **29,** 489, 1876; **33,** 273, 1878.
22) Pogg. Ann. **154,** 190, 1875.
23) Wied. Ann. **55,** 95, 1891.
24) Dichtigkeitsmessungen, Heidelberg 1878.
25) Pogg. Ann. **138,** 141, 1869.
26) Pogg. Ann. **92,** 499, 1854; **103,** 66, 1858.
27) Pogg. Ann. **92,** 429; **103,** 66.
28) Clarke, Amer. Chem. Journ. **5,** 240, 1883.
29) Thermochemische Untersuchungen III.
30) Scheikund. Verhandel. 1864, 116.
31) Ann. de chim. et de phys. [7], **2,** 535, 1894.
32) C. r. **102,** 619, 1886.
33) Ztschr. f. analyt. Chem. **8,** 252, 283, 1869.
34) Wied. Ann. **6,** 38, 1879.
35) C. r. de l'acad. des sciences **103,** 1260, 1886.
36) Zeitschr. f. physik. Chem. **1,** 5, 1889.
37) Zeitschr. f. physik. Chem. **7,** 248, 1891.
38) Wied. Ann. **24,** 527, 1883.
39) Ref. Zeitschr. f. physik. Chem. **2,** 45, 1888.
40) Zeitschr. f. analyt. Chem. **26,** 413, 1887.
41) Zeitschr. f. physik. Chem. **2,** 496, 1887.
42) Wied. Ann. **60,** 523, 1897.
43) Amer. Chem. Journ. **23,** 89, 1900.
44) Zeitschr. f. physik. Chem. **40,** 185.
45) Zeitschr. f. physik. Chem. **46,** 244.
46) Pogg. Ann. **145,** 599, 1872.
47) Wied. Ann. **30,** 545, 1882.
48) Zeitschr. f. physik. Chem. **5,** 31, 1890.
49) Ann. de chim. et de phys. [4], **25,** 502, 1872.
50) Wied. Ann. **31,** 14, 1882.
51) Leitverm. der Elektrolyte. Leipzig 1898.
52) Diss., Straßburg und Wied. Ann. **51,** 126, 1894.
53) Amer. Chem. Journ. **23,** 89, 1903.
54) Zeitschr. f. physik. Chem. **40,** 589, 1902.
55) Zeitschr. f. physik. Chem. **44,** 575, 1900.
56) Ann. de chim. et de phys. [1] **5,** 156, 1865.
57) Ann. de chim. et de phys. [6] **3,** 66, 1884.
58) Journ. Chem. Soc. **33,** 273, 1878.
59) Beziehungen zwischen Dichte und Zusammensetzung, 1860.
60) Pogg. Ann. **55,** 237, 1842; **122,** 216, 1869.
61) C. r. de l'Acad. des Sciences **103,** 1260, 1886.
62) C. r. de l'Acad. des Sciences **77,** 579, 1873.

63) Pogg. Ann. **103**, 65, 1858.
64) Ann. de chim. et de phys. [7] **2**, 535, 1894.
65) Zeitschr. f. analyt. Chem. **8**, 285, 1869.
66) l. c.
67) Wied. Ann. **24**, 527, 1883.
68) Ref. Zeitschr. f. physik. Chem. **2**, 45, 1888.
69) Amer. Chem. Journ. **23**, 89, 1900.
70) Fonzes Diacon
71) Jahr.-Ber. 1853, 339.
72) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1883, 3051 (Ref.).
73) C. r. de l'Acad. des sciences **120**, 1338, 1895; **122**, 812, 1896; Ann. de chim. et de phys. [7] **17**, 38, 1898.
74) Ann. d. Chem. u. Pharm. **94**, 111, 1855.
75) Journ. Chem. Soc. **33**, 273, 1878.
76) Beziehungen zwischen Dichte und Zusammensetzung 1860.
77) Journ. prakt. Chem. **68**, 402, 1856.
78) C. r. de l'acad. des sciences **122**, 82, 1896.
79) Pogg. Ann. **103**, 65, 1858.
80) Ann. de chim. et de phys. [7] **2**, 535.
81) Zeitschr. f. analyt. Chem. **8**, 285, 1869.
82) Amer. Chem. Journ. **25**, 349, 1901.
83) Amer. Chem. Journ. **28**, 329, 1902.
84) C. r. de l'acad. des sciences **120**, 1338, 1895.
85) Zeitschr. f. anorgan. Chem. **30**, 113, 1902.
86) Journ. f. prakt. Chem. **68**, 257, 1856.
87) Ann. d. chim. et de phys. [5] **26**, 496.
88) Pogg. Ann. **56**, 63.
89) Dingl. polyt. Journ. **248**, 249. D.R.P. 20276.
90) D.R.P. 7159, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1884. R. 242.
91) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 3, 124, 1886.
92) D.R.P. 41991, 1887.
93) Journ. of Soc. Chem. Ind. **5**, 360, 1886; Dingl. polyt. Journ. **262**, 287.
94) Dingl. Journ. **262**, 287, 1886.
95) D.R.P. 71783.
96) Constants of nature, II. Aufl., 1885.
97) Ann. de chim. et de phys. [3] **21**, 415, 1847.
98) Wied. Ann. **2**, 466, 4277, 1878; Ztschr. f. amal. Chim. 1890, 123.
99) C. r. de l'acad. des sciences **115**, 1034, 1897; Ann. de chim. et de phys. [7]. [**4**, 136.
100) Zitiert n. Gmelin-Kraut.
101) Zeitschr. f. Kristallogr. **12**, 531, 1887.
102) C. r. de l'acad. des sciences **76**, 1109, 1873.
103) Jahr.-Ber. 1859, 131.
104) Zeitschr. f. Rübenzuckerind. 1898, 833.
105) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1886, 2958.
106) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1886, 2684, 3222.
107) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 1628, 1887; **22**, 3180, 1889.
108) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1886, 1973.
109) C. r. de l'acad. des sciences **92**, 1110, 1881.
110) N. Zeitschr. f. Rübenzucker [7] **49**, 257, 1881; Zeitschr. anal. Chem. **21**, 561, 1882.
111) A. Riedel, Dissertation, Breslau 1905.
112) N. Zeitschr. f. Rübenzuckerind. **10**, 229, 1883.
113) Journ. f. prakt. Chem. **33**, 312, 1886.
114) Ann. d. Chem. **11**, 22.
115) Ann. d. chim. **8**, 312.
116) Chem. News **27**, 291, 1873.
117) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **6**, 1172, 1873.
118) C. r. de l'acad. des sciences **130**, 1017, 1900.
119) Ann. chim. phys. **22**, 233; **24**, 275, 1823.
120) Pogg. Ann. **112**, 794, 1861.
121) C. r. de l'acad. des sciences **125**, 775, 1898.
122) Chem. News **32**, 137.

123) C. r. de l'acad. des sciences **127**, 408, 1899; Ann. chim. phys. [7] **17**, 510.
124) Centralbl. f. Miner., Geol. u. Paläontol. 1900, 176.
125) C. r. de l'acad. des sciences **102**, 600, 1886; **104**, 501, 1887. [427, 557.
126) C. r. de l'acad. des sciences **124**, 1237, 1521, 1897; **126**, 904, 127, 229, 372; **128**,
126a) Wied. Ann. **38**, 90, 1889.
127) Wied. Ann. **30**, 47, 1887.
128) Ann. de chim. et de phys. [5] **22**, 5, 1881.
129) Pogg. Ann. **117**, 59, 1862.
130) Ann. der Chem. **224**, 178, 1824.
131) Ann. de chim. et de phys. [6] **29**, 225, 1893.
132) C. r. de l'acad. des sciences **128**, 762, 1899. [470, 1902.
133) C. r. de l'acad. des sciences **129**, 47, 1899; Ann. de chim. et de phys. [7] **25**,
134) C. r. de l'acad. des sciences **125**, 629, 1897.
135) C. r. de l'acad. des sciences **118**.
136) Journ. f. prakt. Chem. **30**, 324, 1843.
137) Ann. d. Chem. u. Pharm. **102**, 381.
138) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **1**, 451, 1889. — R. Ber. **22**, 3, 833.
139) Dichtigkeitsmessungen, Heidelberg 1873.
140) Ann. de chim. et de phys. **46**, 304, 1831.
141) Mag. Pharm. **33**, 7.
142) Pogg. Ann. **52**, 84.
143) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **1**, 451, 1889. Ref. Ber. **22**, 3, 833.
144) Recherches sur l'acide jodique, Paris 1870, 65.
145) Chem. Abhandlungen, S. 36.
146) l. c.
147) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, 651.
148) Pogg. Ann. **67**, 249, 1896.
149) Pogg. Ann. **133**, 106, 1868.
150) C. r. de l'acad. des sciences **126**, 420, 1898.
151) Pogg. Ann. **74**, 281, 1848.
152) Recherch. 28. [Akad. Ber. [1] **59**, 549.
153) Eine kristallographische Monographie der Cölestins vgl. Auerbach, Wien.
154) Schröder, Pogg. Ann. **106**, 226, 1859.
155) Ann. de chim. et de phys. [4] **12**, 419, 1867.
156) z. B. Schweigg. Journ. **9**, 169.
157) C. r. de l'acad. des sciences **46**, 1164, 1863.
158) Pogg. Ann. **75**, 277, 1897.
159) Journ. of Chem. Soc. **47**, 94, 1885.
160) Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. **25**, 986, 997, 1897.
161) Zeitschr. f. physik. Chem. **12**, 125, 1893.
162) Zeitschr. f. physik. Chem. **12**, 234, 1893; **50**, 356, 1904.
163) Jahr.-Ber. 1862, 127.
164) Journ. f. prakt. Chem. [2] **29**, 52.
165) Pogg. Ann. **133**, 147, 1868.
166) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2, 707, 1884.
167) Pogg. Ann. **93**, 604, 1854.
168) Pogg. Ann. **7**, 177, 1826.
169) C. r. de l'acad. des sciences **15**, 920, 1842.
170) Ann. de chim. et de phys. [6] **18**, 551.
171) Zeitschr. f. anorg. Chem. **16**, 424, 1898.
172) Zeitschr. f. anorg. Chem. **35**, 385, 1903.
173) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1883, 2324. D.R.P. Nr. 23372.
174) Constants of nature, Washington 1888.
175) Journ. of Chem. Soc. **33**, 273, 1878.
176) Pogg. Ann. **92**, 499.
177) Scheikund. Verh. Rotterdam 1867, 114.
178) Ann. de chim. et de phys. [7] **2**, 535, 1894.
179) Zeitschr. f. analyt. Chem. **8**, 286, 1869.
180) Zeitschr. f. physik. Chem. **18**, 443, 1895.
181) Zeitschr. f. analyt. Chem. **26**, 413, 1887.

182) Zeitschr. f. physik. Chem. **39**, 418, 1902.
183) Ann. de chim. et de phys. [9] **25**, 502, 1872.
184) Zeitschr. f. physik. Chem. **5**, 31, 1890.
185) Sitz.-Ber. Berl. Ak. 1904, 1125.
186) Journ. of Phys. Chem. **5**, 339, 1901.
187) Amer. Chem. Journ. **23**, 277, 1900.
188) Pogg. Ann. **110**, 296, 1860.
189) C. r. de l'acad. des sciences **103**, 1129, 1887.
190) C. r. de l'acad. des sciences **103**, 911, 1887.
191) Pogg. Ann. **77**, 293, 1849.
192) C. r. de l'acad. des sciences **106**, 1599, 1888.
193) Ann. d. Chem. **65**, 144, 1818
194) Pogg. Ann. **75**, 166, 1848.
195) Zeitschr. f. anorg. Chem. **5**, 15, 1894.
196) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 122, 1875.
197) Journ. f. prakt. Chem. **104**, 148.
198) C. r. de l'acad. des sciences **104**, 905, 1887.
199) C. r. de l'acad. des sciences **108**, 1058, 1889.
200) D.R.P. Nr. 26241, 1883.
201) D.R.P. Nr. 31668, 1884.
202) D.R.P. Nr. 37597, 1886.
203) D.R.P. Nr. 22364, 1882.
204) D.R.P. Nr. 30205, 1884.
205) D.R.P. Nr. 27159, 1883.
206) Mulhouse Soc. Bull. **36**, 438, 448.
207) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 1886, 1973.
208) C. r. de l'acad. des sciences **92**, 1110, 1881.
209) Chem. Ztg. **17**, 761, 1893.
210) Bull. d. l. Soc. chim. [2] **37**, 447, 1882; **47**, 81, 1887.
211) Journ. of Soc. Chem. Ind. 1891, 104.
212) Pogg. Ann. **106**, 226, 1859.
213) Ann. d. chim. et de phys. [3] **51**, 290.
214) Zeitschr. f. physik. Chem. **12**, 125, 1893.
215) Zeitschr. f. physik. Chem. **12**, 234, 1893.
216) Zeitschr. f. physik. Chem. **44**, 197, 1903.
217) Ann. d. Chem. u. Pharm. **129**, 350, 1864.
218) Journ. of Chem. Soc. **47**, 94.
219) Z. anorgan. Chem. **40**, 337, 1904.
220) Pogg. Ann. **87**, 10, 1852.
221) Jahr.-Ber. d. Chem. 1850, 257.
222) Dissert. Helsingfors 1897.
223) Jahr.-Ber. d. Chem. 1868, 1.
224) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **14**, 21, 1881.
224a) Chem. News **89**, 193, 1904.
225) Zeitschr. f. physik. Chem. **27**, 401, 1898.
226) Journ. f. prakt. Chem. [2] **31**, 321, 1885.
227) Zeitschr. f. physik. Chem. **27**, 401, 1898.
228) Wied. Ann. **51**, 126, 1894.
229) Kohlrausch und Holborn, Leitverm. d. Elektrolyte. 1898.
230) Zeitschr. f. physik. Chem. **12**, 234, 1894; **44**, 197, 1903.
231) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **36**, 3715, 1903.
232) Jahr.-Ber. d. Chem. 1859, 286.
233) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **36**, 3715, 1903.

Sackur.

Atomgewicht des Strontiums, Sr = 87,66.

(Die internationale A.-G.-Kommission nimmt Sr = 87,6 an.)

A) Wahl des Atomgewichts.

Das H-Äquivalent des Strontiums ist eine Zahl von der Größenordnung 44.

Berzelius nahm, bevor er die Existenz der Sesquioxyde zuließ, das Vierfache des H-Äquivalents als Atomgewicht an ($44 \times 4 = 176$, wenn O=16), indem er dem Strontiumoxyd die Formel SrO_2 gab. Später (1826) halbierte er das Atomgewicht. Als Äquivalent im Gmelinschen Sinne galt die Zahl Sr = 43,75.

a) Das Gesetz von Avogadro läßt sich auf Strontiumverbindungen direkt nicht anwenden, da wir von keiner derselben die Dampfdichte kennen. Betrachten wir jedoch die Ausdehnung desselben Gesetzes durch van't Hoff auf Lösungen, so finden wir, daß sich die Verbindungen des Strontiums als solche eines zweiwertigen Elements verhalten.

b) Die Regel von Dulong-Petit. Die Atomwärme des reinen metallischen Strontiums ist nicht bekannt, dagegen berechnet dieselbe Kopp aus den Verbindungen zu 6,4.

c) Mit der Lehre vom Isomorphismus befindet sich unser Atomgewicht des Strontiums im Einklange, da die Verbindungen der zweiwertigen Elemente Ca, Ba, Pb und die des Sr isomorph sind.

d) Mit dem periodischen Gesetz ist unser Atomgewicht ebenfalls im Einklange, denn die Eigenschaften des Strontiums und seiner Verbindungen sind Funktionen des Atomgewichts 87,66 und das Element steht in der sechsten Horizontalreihe der II. Gruppe (II—6).

B) Bestimmung des Atomgewichts.

Wir verdanken die jetzige richtige Zahl den Untersuchungen von Richards (1894) und können deshalb die ein historisches Interesse besitzenden älteren Bestimmungen nur kurz anführen.

1. Die erste Bestimmung des Atomgewichts wurde 1816 von Stromeyer [1]) ausgeführt. Er maß das Volum der aus dem Carbonat entwickelten Kohlensäure und fand Sr = 87,3.

Ich möchte hier noch bemerken, daß Berzelius in seiner Atomgewichtstafel vom Jahre 1814 eine Zahl anführt, welche, auf O = 16 umgerechnet Sr = 89,4 ergibt; vielleicht stützt sie sich auf die ältesten Analysen von Klaproth und Wollaston. Aus der Tafel vom Jahre 1818 ergibt sich Sr = 87,57.

2. Rose [2]) fand zu derselben Zeit, daß 100 Teile Strontiumchlorid 181,25 Teile Silberchlorid liefern, woraus Sr = 87,31.

3. Salvétat[3]) berechnet 1843 aus dem Gewichtsverlust des Strontiumcarbonats, beim Glühen und bei der Behandlung mit Schwefelsäure, daß das Atomgewicht Sr = 88,0 betragen muß.

4. Pelouze[4]) titrierte im Jahre 1845 den Chlorgehalt des Strontiumchlorids mit Silber und findet als Mittel von zwei Versuchen, daß 100 Teile Ag 73,478 Teilen $SrCl_2$ (73,486—73,471) entsprechen, woraus Sr = 87,70.

5. Marignac[5]) ging 1858 vom kristallisierten Strontiumchlorid aus. Er erhielt aus je 5 g desselben solche Mengen von Chlorsilber, welche 4,0515, 4,0495 und 4,0505 g Ag entsprachen. Im Mittel ergibt sich 100 Ag : 123,442 $SrCl_2 \cdot 6H_2O$. In der zweiten Reihe wurde das Strontiumchlorid zunächst getrocknet. Es verloren 5 g des Salzes 40,556, 40,568 und 40,566 Proz. Wasser, im Mittel 40,563.

In drei mit 10 g Salz ausgeführten Versuchen wurde 40,58, 40,59 und 40,58, im Mittel 40,583 Proz. Wasser erhalten. Die aus 5 g des getrockneten Salzes erhaltenen Rückstände gaben 4,0490, 4,0500 resp. 4,0490 g Ag entsprechende Mengen AgCl, im Mittel 100 Ag : 123,477 $SrCl_2 \cdot 6H_2O$. Endlich wurde das aus 10 g des Hexahydrats dargestellte wasserfreie Chlorid in das Sulfat umgewandelt. Es wurden aus 100 $SrCl_2$ erhalten 115,932, 115,949 resp. 115,927 Teile, im Mittel 115,936 Teile $SrSO_4$.

Aus dem Verhältnis $Ag_2 : SrCl_2 \cdot 6H_2O$ ergibt sich Sr = 87,49.
Aus dem Verhältnis Proz. $H_2O : SrCl_2 \cdot 6H_2O$ ergibt sich Sr = 87,41.
Aus dem Verhältnis $SrCl_2 : SrSO_4$ folgt Sr = 87,1.

6. Dumas[6]) 1859 bereitete das wasserfreie Strontiumchlorid durch Schmelzen des entwässerten Salzes im Chlorwasserstoffstrom und ermittelte nach der Pelouzeschen Methode, welche den Chlorgehalt zu hoch und das Atomgewicht zu niedrig zu finden gestattet, das Verhältnis zwischen dem Chlorid und dem Silber. (Näheres über diese Methode und ihre Fehler findet man beim Calcium und Barium.) Es wurden 3 Serien von zusammen 11 Versuchen ausgeführt, wobei 1,982—7,213 g $SrCl_2$ und 2,705—9,811 g Ag zur Verwendung gelangten. Im Mittel ergab sich das Verhältnis Ag : $SrCl_2$ = 100 : 73,4079 (Minimum: 73,2717, Maximum 73,5529, also recht große Differenzen). Daraus folgt das Atomgewicht Sr = 87,53, oder, wenn man die erste Serie ausschließt, Sr = 87,60.

Es wurde seit dieser Zeit bis 1894 das Atomgewicht des Strontiums allgemein zu 87,5 angenommen.

7. Die von Richards[7]) im Jahre 1894 ausgeführte Bestimmung des Atomgewichts des Strontiums ist ein Glied in der langen Reihe seiner mustergültigen Untersuchungen über Atomgewichte.

Richards verwendete alle erdenkliche Mühe, um ein völlig reines Material zu erhalten und studierte sehr sorgfältig die Bedingungen, unter welchen man das reine wasserfreie Bromid erhält. Dasselbe wurde in einem Strome eines Gemenges von Wasserstoff, Stickstoff und Bromwasserstoff bei ca. 630° geschmolzen.

Es wurde zunächst das Verhältnis zwischen dem Strontiumbromid und dem Silber bestimmt. In der ersten Serie (4 Versuche), welche die entschieden zu niedrige Zahl Sr = 87,644 ergab, wurde der Bromgehalt nach der Volhardschen Methode bestimmt. Deshalb kann dieselbe übergangen werden.

Die zweite Serie ergab die folgenden Resultate:

$SrBr_2$ g	Ag g	$SrBr_2 : Ag_2$ = x : 100	Atomgewicht Sr =
1,49962	1,30762	114,683	87,645
2,41225	2,10322	114,693	87,667
5,24727	4,57502	114,694	87,668
6,15663	5,3680	114,691	87,663
		Mittel: 114,6902	87,6608

(Richards berechnet aus der Summe der Gewichte 114,692 und 87,663.)

Dritte Serie:

$SrBr_2$	Ag	$SrBr_2 : Ag_2$	Atomgewicht Sr =
2,9172	2,5434	114,697	87,675
3,8946	3,3957	114,692	87,665
4,5426	3,9607	114,692	87,664
5,2473	4,5750	114,695	87,671
		Mittel: 114,694	87,6688

(Richards berechnet aus der Summe der Gewichte 87,668.)

Aus diesen zwei Versuchsreihen berechnet sich das Atomgewicht Sr = 87,6645.

Im zweiten Teile der Untersuchung wurde das im wasserfreien Strontiumbromid enthaltene Brom als Bromsilber gewogen.

Erste Serie.

$SrBr_2$	AgBr	$SrBr_2 : 2AgBr$ = x : 100	Atomgewicht Sr =
1,6086	2,4415	65,886	87,669
1,8817	2,8561	65,884	87,662
4,5681	6,9337	65,883	87,657
		Mittel: 65,8843	87,6627

(Richards berechnet aus der Summe der Gewichte 65,8834 und 87,660.)

Zweite Serie.

$SrBr_2$	AgBr	$SrBr_2 : 2AgBr$	Atomgewicht Sr =
1,49962	2,27625	65,881	87,652
2,41225	3,66140	65,883	87,660
2,56153	3,88776	65,887	87,674
6,15663	9,34497	65,882	87,654
		Mittel: 65,8833	87,660

Aus diesen beiden Versuchsreihen berechnet sich das Atomgewicht Sr = 87,6612.

Als Mittel aus sämtlichen vier Versuchsreihen berechnet sich das Atomgewicht des Strontiums zu Sr = 87,6629, selbstverständlich bezogen auf den luftleeren Raum.

Wir können wohl annehmen, daß die Zahl Sr = 87,66 bis auf die zweite Dezimalstelle analytisch genau bestimmt ist, ohne jedoch zu wissen, wie groß die Unsicherheit ist, da das Atomgewicht von Richards nur aus einer Verbindung abgeleitet wurde.

Ich will an diesem, auch für andere Elemente gültigen Falle zeigen, daß durch Analyse des Bromids eine größere Genauigkeit des Atomgewichts als

$\pm$ 0,01 nicht zu erreichen ist. Zwar ist das Atomgewicht des Strontiums nur von zwei von Stas auf das genaueste bestimmten Atomgewichten abhängig, dem des Silbers und des Broms. Das erstere beträgt Ag = 107,93. Das Atomgewicht des Broms ist aber mit einer kleinen Unsicherheit behaftet. Clarke berechnet Br = 79,95, die internationale Atomgewichtskommission Br = 79,96. Ich nehme jedoch im Einklange mit Richards bei allen Berechnungen Br = 79,955.

Das Molekulargewicht des $SrBr_2$ ergab sich nach Richards aus dem Verhältnis $SrBr_2 : 2Ag$ = 114,6921 : 100 zu 247,575. Zieht man von dieser Zahl das Doppelte der oben angeführten Atomgewichtszahlen des Broms ab, so erhält man folgende Zahlen für das Atomgewicht des Strontiums:

$SrBr_2$ =	247,575		247,575		247,575
— 2 × 79,95 =	159,90	— 2 × 79,955 =	159,91	— 2 × 79,96 =	159,92
Sr =	87,675		87,665		87,655

Der Einfluß der Unsicherheit beträgt hier $\pm$ 0,010.

In geringerem Grade äußert sich diese Unsicherheit in dem aus dem Verhältnis $SrBr_2 : 2AgBr$ = 65,8837 : 100 ermittelten Atomgewicht. Das Molekulargewicht des $SrBr_2$ ist dann bei den drei Br-Werten verschieden groß.

Br =	79,95	79,955	79,96
$SrBr_2$ =	247,565	247,571	247,578
— 2 Br = —	159,90	159,91	159,92
Sr =	87,665	87,661	87,658

Hier ist der Einfluß der Unsicherheit kleiner als im vorigen Falle und beträgt $\pm$ 0,0035.

Die Übereinstimmung der in beiden Versuchsreihen mit dem Atomgewicht Br = 79,955 als Atomgewicht des Strontiums erhaltenen Zahlen Sr = 87,665 und 87,661 spricht dafür, daß diese Zahl der Wahrheit näher liegt, als die Atomgewichte 79,95 und 79,96.

Übersicht.

Name	Jahr	Verhältnis	Atomgew. Sr =
Stromeyer	1816	$SrCO_3 : CO_2$	87,3
Rose	1816	$SrCl_2 : 2AgCl$	87,31
Salvétat	1843	$SrCO_3 : CO_2$	88,0
Pelouze	1845	$SrCl_2 : 2Ag$	87,70
Marignac	1858	$SrCl_2 \cdot 6H_2O : 2Ag$	87,49
		$SrCl_2 \cdot 6H_2O : H_2O$	87,41
		$SrCl_2 : SrSO_4$	87,1
Dumas	1859	$SrCl_2 : 2Ag$	87,53
Richards	1894	$SrBr_2 : 2Ag$	87,66
		$SrBr_2 : 2AgBr$	87,66

Das Atomgewicht des Strontiums beträgt demnach

$$Sr = 87,66 \ (I—II)$$

mit einer kleinen Unsicherheit in der zweiten Dezimalstelle.

Die Atomgewichtskommission berücksichtigte wohl zu sehr die weniger genauen älteren Bestimmungen und gelangte zu der zu niedrigen, abge-

rundeten Zahl Sr = 87,6. Dagegen bedarf es noch einer Erklärung, warum Richards in seiner Tabelle die Zahl Sr = 87,68 statt der von ihm selbst erhaltenen Zahl Sr = 87,66 anführt.

1) Stromeyer, Schweigger **19**, 228, 1817.
2) Rose, zitiert bei Stromeyer in 1).
3) Salvétat, Compt. rend. **17**, 318.
4) Pelouze, Compt. rend. **40**, 1047.
5) Marignac, Bibl. Univ. Gen. Archives I, 1858, 209. Besser zugänglich in [Oeuvres Complètes I, 568—572.
6) Dumas, Ann. chim. phys. [3], **55**, 29; Lieb. Ann. **113**, 34.
7) Richards, Proc. Amer. Acad. 1894. Vol. XXII. 369—389.

Brauner.

Barium. Ba.

Vorkommen. Das Barium kommt in der Natur in metallischem Zustand gar nicht, in Form von Verbindungen nicht sehr häufig vor. Die verbreitetste derselben ist der Schwerspat (Bariumsulfat), seltener der Witherit (Carbonat). Ferner tritt es noch vereinzelt z. T. gemeinsam mit Strontium und Calcium als Carbonat, Sulfat, Phosphat oder Silicat auf. Auch in der Pflanzenasche ist es gefunden worden.

Geschichte. Die am längsten bekannte Bariumverbindung ist der Schwerspat. Im Jahre 1602 entdeckte ein Bologneser Schuster, Vincentius Casciorolus, seine Eigenschaft, nach dem Glühen mit verbrennlichen Substanzen phosphoreszierend zu werden. Der Entdecker gab dem Leuchtstein den Namen Lapis solaris; man nannte ihn jedoch gewöhnlich Bologneser oder Bononischen Stein. Das Mineral, welches den Leuchtstein lieferte, nannte man Bologneserspat und hielt ihn für eine Art von Gips. Marggraf entdeckte 1750, daß in ihm Schwefelsäure enthalten sei, seine Erde hielt er aber noch für Kalkerde.

Erst Scheele fand 1774 bei der Untersuchung von Braunsteinen, denen Baryt eingesprengt war, daß letztere eine von Kalk verschiedene Erde darstellt und beschrieb auch ihre hauptsächlichsten Eigenschaften. 1782 vermutete Bergman, daß die Baryterde auch in Verbindung mit Kohlensäure in der Natur vorkomme, und 1783 entdeckte Withering das nach ihm benannte Mineral bei Leadhills in Schottland.

Bergman hatte der neuen Erde den Namen Schwererde, terra pondera, gegeben, den Guyton de Morveau 1779 in Baryte (βαρύς) umwandelte. Das Metall, das der Erde zugrunde lag, nannte man Barium (Baryum), während Clarke 1816 an seine Stelle, da ja das Metall im Vergleich zu den (Schwer-)Metallen leicht wäre, den Namen Plutonium vorschlug. Die Konstitution des Baryts wurde ebenso wie die des Kalkes von Lavoisier vermutet und von Seebeck und Davy bewiesen, indem sie zuerst durch Elektrolyse das Amalgam und aus diesem das Metall darstellten.

Die Eigenschaft des Bariumoxyds, beim Glühen die Luft zu zersetzen und aus ihr den Sauerstoff zu entfernen, wurde schon 1798 von Humboldt gefunden, doch gelang erst Gay-Lussac und Thénard die Darstellung des Bariumsuperoxyds.

Darstellung von Barium. Barium wurde ähnlich wie Calcium und Strontium zuerst von Davy[1]) durch Elektrolyse dargestellt. Ein aus feuchtem Bariumcarbonat und -hydroxyd geformter Napf wurde auf ein Platinblech (Anode) gestellt und mit Quecksilber (Kathode) gefällt. Als Stromquelle diente eine Voltasche Säule von 500 Polpaaren. Das resultierende Amalgam wurde

in einer Wasserstoff- oder Kohlenwasserstoffatmosphäre durch Abdestillieren des Quecksilbers in Bariummetall übergeführt.

Bunsen[2]) erhielt Bariumamalgam durch Elektrolyse eines wässrigen Bariumchloridbreis bei 100°, Matthiessen[3]) und Hiller[4]) direkt das Metall durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlorbarium als eine feste braune Masse, die jedoch stets mit Tonerde und Kieselsäure verunreinigt war. Nach der neuen Untersuchung von Haber und Tolloczko[5]) ist dies aber vermutlich das Subchlorid BaCl gewesen.

Auf rein chemischem Wege wurde Barium erhalten durch Reduktion von BaO, $BaCl_2$, BaJ_2 mit Kalium- oder Natriumdampf, oder durch Glühen mit Kalium- oder Natriummetall im Wasserstoffstrom. Durch Ausziehen mit Quecksilber, in welchem sich Barium am leichtesten löst, kann man dieses von den Alkalien trennen (Davy, Régnault, Kern[6])). Crookes[7]) erhielt Bariumamalgam durch Erwärmen einer konzentrierten $BaCl_2$-Lösung mit Natriumamalgam. Ein Versuch von Stansfield[8]), Barium durch Reduktion mit Aluminium nach dem Goldschmidtschen Verfahren darzustellen, führte nicht zu reinem Metall, sondern nur zu Ba—Al-Legierungen. Ebenso erhielt Cl. Winkler[9]) durch Reduktion von BaO mit Magnesium nur nicht näher untersuchte Gemenge. Zu beachten ist, daß diese Reduktion unter bedeutend heftigerer Wärmeentwicklung verläuft, als die analoge Reaktion zwischen Magnesium und Calcium- oder Strontiumoxyd.

Man ist daher zur Gewinnung des metallischen Bariums im wesentlichen angewiesen auf die Reindarstellung aus dem Amalgam. Diese ist nun Donath[10]) und Maquenne[11]) überhaupt nicht gelungen, sondern erst Guntz[12]) durch sehr langsames Erhitzen in einem elektrisch (durch Platindraht) erwärmten Rohr. Bei 850° erhielt er 90—100 prozentiges Amalgam, bei 1150° verdampfte reines Ba. Doch gelingt die Reindarstellung (die Analyse ergab 98 Proz. Ba) in größeren Quantitäten auch bei etwas tieferen Temperaturen. Das Fehlschlagen der älteren Versuche beruht nach Guntz auf der Flüchtigkeit des Bariums bei raschem Erhitzen.

Eigenschaften des metallischen Bariums. Die älteren Literaturangaben über die Eigenschaften des metallischen Bariums sind wegen der geringen Reinheit der Präparate wenig zuverlässig. Nach Bunsen ist es goldgelb, das quecksilberreiche silberweiß. Es ist weich wie Blei; sein spezifisches Gewicht liegt zwischen 3,75 und 4,0, so daß es in konzentrierter Schwefelsäure untersinkt. Es schmilzt nach älteren Angaben „schwerer als Gußeisen“, d. h. über ca. 1100° und läßt sich nicht destillieren. Nach Guntz (l. c.) schmilzt es jedoch schon unter 1000° und ist bei hohen Temperaturen sehr flüchtig. An der Luft oxydiert es sich sehr leicht, zersetzt lebhaft Wasser und auch Äthylalkohol (im Gegensatz zu Ca, cf. dieses).

Das Refraktionsäquivalent des Bariums für die A-Linie beträgt nach Kannonikow[13]) $R_A = 15,28$.

Bariumionen. Barium bildet ebenso wie Ca und Sr in wässriger Lösung nur eine Art von Ionen, nämlich zweiwertige Kationen $Ba^{\cdot\cdot}$. Ihre Bildungswärme aus dem Metall ist größer als die der Sr- und Ca-Ionen. Dementsprechend besitzt Barium von diesen drei Erdalkalimetallen, seinem hohen Atomgewicht entsprechend, die größte Elektroaffinität und die geringste Neigung, komplexe Ionen zu bilden. Komplexe Bariumionen sind daher noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen worden.

Wilsmore[14]) berechnet ihre Zersetzungsspannung aus normaler Lösung mit Hilfe der Bildungswärme der Salze zu ca. 2,8 Volt.

Die Löslichkeitsverhältnisse seiner Salze unterscheiden sich ungefähr so von denen der Strontiumsalze, wie diese von den Calciumsalzen Daher ist das Oxalat schon ziemlich leicht löslich, dagegen das Sulfat sehr schwer löslich, so daß SO_4-Ionen in äußerst verdünnten Lösungen einen Niederschlag von $BaSO_4$ hervorrufen. Auch das Chromat des Bariums ist im Gegensatz zu dem Sr und Ca in Lösungen, die wenig freie Wasserstoffionen enthalten, schwer löslich. Bariumionen sind ebenso wie Strontium- und Calciumionen farblos.

Die elektrolytische Beweglichkeit des Bariums ist nach Kohlrausch[15]) $u = 55{,}94$ bei 18°.

Der Valsonsche Modul für die spezifischen Gewichte von $Ba^{\cdot\cdot}$-Lösungen ist bei 18° 0,0739 (Bender[15a]).

Analytisches Verhalten des Bariums. Die quantitative Bestimmung erfolgt fast ausschließlich als Sulfat. Doch sind bei dieser Methode gewisse Vorsichtsmaßregeln notwendig, da das Bariumsulfat sehr leicht andere Stoffe aus der Lösung mit niederreißt (cf. $BaSO_4$).

Auch als Chromat kann das Barium aus neutraler oder schwach essigsaurer Lösung gefällt und als solches gewogen werden.

Zur volumetrischen Bestimmung des Bariums wird es als Chromat gefällt, der ausgewaschene Niederschlag mit Jodkalium und Salzsäure gelöst und das freigewordene Jod mit Thiosulfat titriert. Ferner kann man das Barium ebenso wie das Calcium als Carbonat fällen, dieses in Salzsäure auflösen und den Überschuß zurücktitrieren. Peters[16]) empfiehlt die Fällung als Oxalat in alkoholischer Lösung, Auflösung des Niederschlags in Salzsäure und Titration der Oxalsäure mit Kaliumpermanganat nach Zusatz von Mangansulfat.

Die Trennung des Bariums von den meisten anderen Metallen gelingt durch seine Fällung als Sulfat; diejenigen, welche selbst schwerlösliche Sulfate bilden, werden, außer Calcium und Strontium, vorher durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium entfernt.

Zur Trennung von diesen beiden Metallen kann das Barium als Chromat in schwach essigsaurer Lösung gefällt werden (Robin[17])). Ferner kann man die gemeinsame Lösung mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumcarbonat und -sulfat versetzen; hierbei soll Barium als Sulfat, Strontium und Calcium quantitativ als Carbonate gefällt werden. Diese letzteren Salze werden in verdünnter Säure gelöst und dadurch vom Barium getrennt. Morgan[18]) glaubte die Richtigkeit dieser Methoden theoretisch nachweisen zu können dadurch, daß er die bekannten Löslichkeitsprodukte der $BaSO_4$, $BaCO_3$, $SrCO_3$ in die Massenwirkungsgleichungen einsetzte. Doch stehen seine Berechnungen, wie F. W. Küster[19]) nachweist, zum Teil in Widerspruch mit der Erfahrung, da er die Hydrolyse der sehr verdünnten Lösungen vernachlässigt hat.

Zur Trennung des Bariums vom Strontium allein verwandelt man ihre Salzgemische nach dem Eindampfen durch Glühen mit Chlorammonium in die Chloride und behandelt diese mit Alkohol. Dann löst sich nur Strontiumchlorid auf, während das Barium quantitativ zurückbleibt. Die elektrolytische Trennung von Ca und Sr ist beim Ca (S. 91) besprochen worden.

Bariumhydrid, BaH_2, wurde von Guntz[20]) durch Erhitzen von Barium-

amalgam im Wasserstoffstrom auf 1400° erhalten. Seine Bildungstemperatur scheint demnach wesentlich höher zu liegen als die des Calcium- und Strontiumhydrids. Bei 1200° schmilzt es, bei 1400° läßt es sich im H-Strom unzersetzt destillieren.

Seine chemischen Eigenschaften sind dieselben wie die von Strontiumhydrid (Gautier[21]). Durch Erhitzen im Stickstoffstrom wird es in Bariumnitrid übergeführt. Die Bildungswärme des BaH_2 beträgt nach Guntz[22]) + 37,500 cal.

Bariumcarbonyl, $Ba(CO)_2$, wurde von Mentrel[23]) als gelber Körper beim Einleiten von Kohlenoxyd in eine Lösung von Bariumammonium in flüssigem Ammoniak erhalten.

Bariumfluorid, BaF_2; M.-G. 175,4, entsteht durch Auflösen von Bariumcarbonat oder -hydroxyd in Flußsäure oder beim Zusammenbringen eines leicht löslichen Bariumsalzes mit einem Alkalifluorid (Gay-Lussac und Thénard[24]), Berzelius[25]), Moissan[26])). Es ist in Wasser schwer löslich, jedoch leichter löslich als Fluorcalcium, da es sich mit Ca-Salzen in Gegenwart von Wasser in Flußspat umsetzt. Nach Kohlrausch[26a]) beträgt die Löslichkeit bei 18° 18,4 mgr Äquiv. = 1,630 gr im Liter. Die Leitfähigkeit der gesättigten Lösung ist $\varkappa = 0{,}0153$. In starker Säure ist es leicht löslich. Es bildet kleine, durchsichtige Kristalle, von spezifischem Gewicht 4,828 (Schröder[27])), bei 4°, Schmzp. 1280° (Ruff[28])). Seine Bildungswärme aus BaO und H_2F_2 ist von Guntz[29]) zu 35700 cal bestimmt worden. Bei Rotglut zersetzt es sich nicht. Mit Bariumchlorid bildet es ein Doppelsalz, dem nach älteren Angaben die Formel BaFCl zukommt. Es scheidet sich aus konzentrierten gemischten Lösungen des Chlorids und Fluorids aus und wird durch viel Wasser wieder zersetzt (Berzelius).

Ferner bildet sich dasselbe auch beim Zusammenschmelzen von NaF, NaCl und $BaCl_2$ (Röder[30])). Dufacqz[31]) erhielt es bei zweistündigem Erhitzen von 10 Teilen CaF_2 mit 40 Teilen $BaCl_2$ mit 1000°, und auf entsprechende Weise Doppelsalze des BaF_2 mit $BaBr_2$ und BaJ_2. Die Dichten dieser Verbindungen sind 4,51, 4,96 und 5,21. Durch verdünnte Säuren werden sie zersetzt (d. h. nur $BaCl_2$ resp. $-Br_2$ oder $-J_2$ gelöst); konz. HCl und HNO_3 lösen die Doppelsalze unzersetzt. Da das Molekulargewicht des festen Salzes nicht bekannt ist, ist die doppelte Formel BaF_2BaCl_2 wahrscheinlicher als die in älteren Handbüchern angegebene einfache, wenn es überhaupt als ein chemisches Individuum anzusehen ist.

Von den komplexen Fluoriden ist das Borfluorid $Ba(BF_4)_2 \cdot 2H_2O$ leicht, das Kieselfluorid schwer löslich (s. bei B resp. Si).

Bariumchlorid. $BaCl_2$. M.-G. 208,3.

Bildung und Darstellung.

Bariumchlorid entsteht aus Bariumoxyd durch Glühen im Cl-Strom unter Bildung von Sauerstoff (Davy[32]), Weber[33])), ferner durch Erwärmen mit Chlorwasserstoff unter starker Wärmeentwicklung und Ausstrahlung eines roten Lichtes; aus Bariumsulfat durch Schmelzen mit überschüssigem Chlorammonium (Rose[34])) oder durch Erhitzen auf Rotglut im HCl-Strom (Boussingault[35])). Eine wässrige Lösung von $BaCl_2$ erhält man durch Behandeln von Bariumhydroxyd, -carbonat oder -sulfid mit Salzsäure.

Zur Darstellung in größeren Mengen benutzt man entweder die letztere Methode oder bedient sich des Schwerspats ($BaSO_4$) als Ausgangsmaterial. Durch Schmelzen desselben mit $CaCl_2$ erhält man ein Gemisch von $BaCl_2$,

$CaCl_2$, $BaSO_4$ und $CaSO_4$. Rentabler ist daher das Schmelzen mit einem Gemisch von $CaCl_2$ und Kohle (oder Eisen) (Duflos[36]), D'Heureuse[37]), gemäß der Reaktionsgleichung

$$BaSO_4 + CaCl_2 + 4C = BaCl_2 + CaS + 4CO.$$

Das Gemenge wird so lange geschmolzen, als noch Flammen von CO entstehen. Die erkaltete Masse wird mit Wasser ausgezogen, nachdem durch Zusatz von Kalk das Calciumsulfid in das unlösliche Oxysulfid verwandelt ist (Godin[38])). Kuhlmann[39]) verwendet anstatt des Calciumchlorids Manganchlorür, den Rückstand der Chlordarstellung aus Braunstein. Das Entstehen eines Sulfids wird nach einem Patent von Bela-Lach[40]) vermieden, wenn man über ein glühendes Gemenge von Schwerspat und Kohle Chlorwasserstoff leitet. Es entweicht CO und H_2S, während reines $BaCl_2$ zurückbleibt.

Zur Reindarstellung des Bariumchlorids verfährt man entweder nach der von Bunsen und Kirchhoff angegebenen, beim $CaCl_2$ beschriebenen Methode oder man fällt die wässrige Lösung wiederholt mit konzentrierter Salzsäure und dann mit Alkohol (Richards[41])).

Eigenschaften. Das wasserfreie $BaCl_2$ schmilzt nach Mc Crae[42]) bei 916°, nach Ruff bei 960° unter geringer Zersetzung an feuchter Luft; mit Wasserdampf gibt es Salzsäure. Die erkaltete Schmelze reagiert schwach alkalisch. Sie ist durchscheinend; ihr spezifisches Gewicht nach Quincke bei 0° 3,851, bei 17° 3,844 (Favre und Valson), andere Angaben schwanken zwischen 3,75 und 3,89.[43]) Wird es im Hempelschen Ofen in Berührung mit Rauchgasen geschmolzen, so reagiert es mit diesen z. T. nach der Gleichung $BaCl_2 + CO_2 + O = BaCO_3 + Cl_2$ (Haber[43a])).

Es schmeckt bitter und ist stark giftig. Mit Schwefel und Brom erleidet es bei höherer Temperatur eine teilweise Umsetzung.[44]) An der Luft zieht es Wasser an und wird dadurch undurchsichtig. Es kristallisiert mit 1 und 2 Mol. Wasser. Ein Hydrat mit 6 Mol. H_2O wurde von Lescoeur vermutet (siehe weiter unten).

Monohydrat, $BaCl_2H_2O$, wurde von Thomsen und Lescoeur bewiesen. Ersterer fand[45]), daß die Wärmetönung bei der Bindung von 1 Mol H_2O durch wasserfreies $BaCl_2$ nicht halb so groß war, wie bei der von 2 Mol, letzterer erkannte sie aus der Konstanz der Dampfspannung eines Systems von $BaCl_2$ und 0—1 Mol H_2O (cf. $CaCl_2$).

Das Monohydrat entsteht beim Erhitzen des Dihydrats auf 60—65° (Lescoeur[46])). Da sein H_2O-Druck bei 100° (s. u.) beträchtlich (> 200 mm) ist, so läßt es sich bei dieser Temperatur leicht entwässern.

Das Dihydrat, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, kristallisiert aus gesättigten Lösungen bei Zimmertemperatur in flachen, vierseitigen, farblosen Tafeln des rhombischen Systems. Ihr spezifisches Gewicht wird von verschiedenen Autoren zu 3,05 bis 3,08 angegeben.[47]) Clarke[48]) fand 2,66. Wegen seines höheren H_2O-Drucks läßt es sich leicht anhydrisieren (s. u.).

Thermochemie des Bariumchlorids.

Die Bildungswärme des wasserfreien $BaCl_2$ aus den Elementen beträgt 194740 cal; die Hydratationswärme des Monohydrats ($BaCl_2$, H_2O) = 3170 cal, des Dihydrats ($BaCl_2$, $2H_2O$) = 6970 cal. Die Lösungswärme des wasserfreien Salzes beträgt in 400 Mol H_2O = + 2070, mithin die des Dihydrats — 4900 cal (Thomsen l. c.).

Ein Vergleich mit den entsprechenden Daten des $CaCl_2$ und $SrCl_2$ ergibt, daß sowohl die Bildungswärme wie die Lösungswärme der wasserfreien Salze in der Reihe Ca, Sr, Ba zunimmt.

Die Lösungen des $BaCl_2$.

$BaCl_2$ ist in Wasser leicht löslich. Seine Löslichkeit als Dihydrat bei den verschiedenen Temperaturen ist zuerst von Gay-Lussac[49]) untersucht worden, der sie der Formel

$$J_{0^\circ}^{105^\circ} = 30,62 + 0,2711\ t$$

entsprechend fand. Dieselbe wurde von Mulder[50]) nach eigenen und Bestimmungen von Gerlach, Kersten, Kopp angegriffen, aber von Gerardin (für das wasserfreie Salz[51])) bestätigt. Letzterer erhielt folgende Werte

g $BaCl_2$ in 100 H_2O	t	t	Mulder dagegen $BaCl_2$ in 100 H_2O	t	$BaCl_2$ in 100 H_2O
33,2	0°	5°	32,2	50°	43,6
38,1	30°	10°	33,3	60°	46,4
40,0	37°	15°	34,5	70°	49,4
43,7	50°	20°	35,7	80°	52,4
45,9	58°	30°	38,2	90°	55,6
		40°	40,8	100°	58,8

Nordenskjöld[52]) fand zwischen 0° und 105° die Formel

$$\log y = 1,4916 + 0,3413 \cdot \frac{t}{100} - 0,0658 \cdot \left(\frac{t}{100}\right)^2$$

in Übereinstimmung mit der Erfahrung. Neue Bestimmungen liegen von Étard[53]) vor, der die g $BaCl_2$ in 100 g Lösung bestimmte.

Ein Knickpunkt, d. h. Umwandlungspunkt in das Monohydrat, ist von keinem Forscher beobachtet worden; wahrscheinlich ist aber bei höherer Temperatur das Dihydrat instabil; die analoge Überlegung erklärt, daß Gerardin und Gay-Lussac bei tiefen Temperaturen zu hohe Werte erhalten haben.

In Lösungen von Chloriden, z. B. HCl und NaCl, ist die Löslichkeit infolge der Zurückdrängung der Dissoziation naturgemäß geringer. In Salzsäure beträgt die Löslichkeit nach Engel[54]) bei 0°.

n (HCl)	n ($^1/_2$ $BaCl_2$)	t	NaCl in 100 H_2O	$BaCl_2$ in 100 H_2O
0	2,945	10°	9,8	21,2
0,11	2,78	20°	"	23,1
0,28	2,608	30°	"	25,1
0,5	2,34	40°	"	27,6
1,436	1,4	50°	"	30,1
1,878	1,02	60°	"	32,9
2,275	0,667	70°	"	35,9
3,2	0,274	80°	"	39,1
5,05	0,029	90°	"	42,4

In verdünnten NaCl-Lösungen ist die Löslichkeit von Precht und Wittgen[55]) bestimmt worden.

Über die Löslichkeit von $BaCl_2$ in Lösungen, die an $Ba(NO_3)_2$ gesättigt sind, vergl. unter $Ba(NO_3)_2$.

Die Dichte von $BaCl_2$-Lösungen ist von Schiff[56]) und Kohlrausch[57]) bestimmt worden. Ersterer fand bei 21,5°

% $BaCl_2$	s	% $BaCl_2$	s
0,853	1,0073	14,494	1,1394
2,558	1,0222	16,199	1,1584
4,263	1,0374	17,904	1,1783
5,968	1,0530	19,609	1,1986
7,673	1,0692	21,314	1,2197
9,379	1,0861	23,019	1,2413
11,084	1,1034	24,724	1,2636
12,789	1,1211		

Kohlrausch erhielt bei 18°

% $BaCl_2$	s	% $BaCl_2$	s
5	1,0445	20	1,2047
10	1,0939	24	1,2559
15	1,1473		

Das Dichtemaximum von $BaCl_2$ liegt nicht, wie bei reinem Wasser, bei 4°, sondern bei tieferer Temperatur (de Coppet[58]))

n ($BaCl_2$),	d max bei	$\triangle$ t	$\frac{\triangle t}{n}$
0,0002	3,982°		
0,0323	2,207°	0,775°	24,0
0,0499	2,785°	1,197°	24,0
0,0998	1,572°	2,410°	24,1
0,1995	—0,843°	4,825°	24,2

Die molekulare Erniedrigung des Dichtemaximums ist also konstant und beträgt 24,1°.

Der Gehalt einer $BaCl_2$-Lösung nimmt beim Schütteln mit gepulvertem Quarz ab und zwar um eine der Oberfläche des festen Körpers proportionale Menge (Thoulet[59])), das Gleichgewicht stellt sich schon nach wenigen Minuten ein. Vielleicht bildet $BaCl_2$ mit dem Quarz eine feste Lösung. Zwischen dieser und der wässrigen verteilt sich das Salz nach dem Verteilungssatz; möglicherweise liegt aber nur eine Adsorption vor.

Die spezifische Wärme von Bariumchloridlösungen ist nach Plümcke[60])

% $BaCl_2$	C
5,12	0,951
9,92	0,898
14,85	0,842
20,23	0,781
20,80	0,754

Das Refraktionsäquivalent von $BaCl_2$-Lösungen für die A-Linie ist nach Gladstone[61]) nach der n—1 Formel berechnet für eine 24,17 prozentige Lösung = 38,94.

Das spezifische Brechungsvermögen zwischen 23 und 25° für die D-Linie = 0,1797 (Förster[62])).

Dampfdruck der festen Hydrate und Lösungen.

Lescoeur[63]) hat die Dampfspannung über den festen Hydraten bestimmt. Er fand

	Zusammensetzung	Dampfdruck
bei 100°	$BaCl_2 + 2{,}0\ H_2O$	620 mm
	„ + 1,90 „	626 „
	„ + 1,20 „	615 „
	„ + 0,94 „	272 „
	„ + 0,18 „	270 „
bei 10°	$BaCl_2 + 2{,}00\ H_2O$	2,7 „
	„ + 2,25 „	7,5 „
	„ + 2,40 „	7,5 „
	„ + 2,61 „	7,4 „

Aus dem beim $CaCl_2$ (siehe dieses) entwickelten Gründen geht aus der ersten Tabelle die Existenz der Hydrate $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ und $BaCl_2 \cdot H_2O$ hervor. Die Dampfdruckswerte bei 10° sprechen nach Lescoeur dafür, daß bei dieser Temperatur noch ein höheres Hydrat existiert, da die Dampfspannung mit steigendem Wassergehalt nicht kontinuierlich zunimmt, sondern kurz nach $2 \cdot H_2O$ auf einen konstanten Wert springt. Lescoeur hält daher die Existenz eines bisher unbekannten Hydrats $BaCl_2\,6H_2O$, das mit $CaCl_2\,6H_2O$ isomorph ist, für wahrscheinlich, da übersättigte Lösungen von Calciumhexahydrat beim Zusatz von $BaCl_2$ sofort auskristallisieren und eine derartige Keimwirkung nur isomorphen Salzen zukommt. Der Schluß von Lescoeur auf ein höheres Hydrat entbehrt jedoch jeglicher Begründung; denn auch Systeme von $BaCl_2 \cdot 2H_2O + nH_2O$ müssen einen konstanten, mit n nicht wachsenden Dampfdruck besitzen. Sie bestehen ebenso wie die Gemische aus 2 festen Hydraten, aus 3 Phasen und 2 Bestandteilen, haben also nur eine Freiheit (die Temperatur).

Die relative Dampfspannungserniedrigung der beiden bekannten niederen Hydrate ist von Müller-Erzbach[64]) gemessen worden. Sie beträgt für

$$BaCl_2\,2H_2O\,(17{,}5^0) = 0{,}21$$
$$BaCl_2H_2O\,(16{,}7^0) = 0{,}10.$$

Die Abhängigkeit dieser Größe von der Temperatur hat Frowein[65]) bestimmt. Er erhielt für $BaCl_2 \cdot 2H_2O$

t	p	p/P (rel. Dampfspannung)
18,25	2,97	0,1905
25,68	5,461	0,2227
28,85	7,125	0,2413
36,45	12,745	0,2812
37,30	13,478	0,2839
43,45	21,117	0,3204.

Die Dampfdruckerniedrigungen von Bariumchloridlösungen sind nach Tammann bei 100°[66])

0,5 n	16,4 mm
1,0 „	36,7 „
2,0 „	77,6 „

Für verschiedene Konzentrationen und Temperaturen erhielt Tammann für die Dampfdruckerniedrigung P—p der Lösungen folgende Werte: (P ist der Dampfdruck des reinen Wassers bei der betreffenden nicht genau gemessenen Temperatur.[67])

P	13,27 g $BaCl_2\,2H_2O$ in 100 H_2O	39,10 $BaCl_2\,2H_2O$ in 100 H_2O	39,93 $BaCl_2\,2H_2O$ in 100 H_2O	50,97 $BaCl_2\,2H_2O$ in 100 H_2O
95,0	2,0	8,0	7,6	8,9
221,0	4,7	18,0	17,5	20,9
305,0	7,1	23,5	24,4	29,9
487,6	9,9	36,7	38,3	46,5
642,3	14,6	47,9	50,0	62,2
775,0	19,7	59,7	61,2	75,5

Wie die Ausrechnung zeigt, bestätigt sich weder das Wüllnersche noch das Babosche Gesetz. Neuerdings sind Dampfdruckbestimmungen auch verdünnter Lösungen von W. Biltz[68]) bei 25° bestimmt worden.

Siedepunktsbestimmungen verdünnter Bariumchloridlösungen nach einer Präzisionsmethode liegen nicht vor. Die Siedepunkte der konzentrierten Lösungen sind nach Gerlach[69]) und Kahlenberg[70])

$BaCl_2\,2H_2O$ in 100 H_2O	t (G)	g $BaCl_2$ in 100 H_2O	dt (K)
15,0	101°	3,397	+ 0,208
31,1	102°	8,290	+ 0,496
		13,612	+ 0,839
47,3	103°	19,868	+ 1,293
		27,071	+ 1,909
63,5	104°	35,036	+ 2,517
		38,843	+ 2,877
71,6	104,5°	44,255	+ 3,362
		48,130	+ 3,737

Die Gefrierpunktserniedrigungen in verdünnten Lösungen sind von Loomis[71]), Jones und Chambers[72]) und Jones und Getman[73]) bestimmt worden.

n (Mol im Liter)	dt (L.)	$\frac{dt}{n}$
0,01	0,0499°	4,99
0,02	0.0990°	4,95
0,05	0,2385°	4,97
0,10	0,4690°	4,690
0,20	0,9310°	4,655
0,50	2,493° (J. u. G.)	4,99
0,750	3,857°	5,13

Wie auch bei den Ca- und Sr-Salzen wächst die molekulare Erniedrigung entgegen der Theorie bei steigender Konzentration.

Die Gefrierpunkte der konzentrierten Lösungen sind von Rüdorff[74]) und de Coppet[75]) bestimmt:

$BaCl_2 + 2H_2O$ in 100 H_2O	t
4	—0,75
6	—1,15
8	—1,50
10	—1,90
14	—2,65
18	—3,4
20	—3,95
25	—5,30
30	—6,45
35	—7,70
38	—8,45

Der kryohydratische Punkt, bei dem Eis und festes $BaCl_2\,2H_2O$ miteinander und der gesättigten Lösung im Gleichgewicht stehen, liegt nach Rüdorff[76]) bei —8,7°. Das ist demnach die tiefste Temperatur, die man durch Vermischen von Eis und $BaCl_2$ erhalten kann. Für Kältemischungen ist daher $BaCl_2$ nicht sehr geeignet.

Die innere Reibung einer 0,5 n $BaCl_2$-Lösung ist von Arrhenius[77]) = 1,107 bei 17,6° gefunden worden (H_2O = 1), nach Wagner[78]) bei 25°.

n	η
1,0	1,1228
0,5	1,0572
0,25	1,0263
0,125	1,0128

Die Kompressibilität von $BaCl_2$-Lösungen ist von Schumann[79]) untersucht worden.

Das elektrische Leitvermögen von Bariumchloridlösungen ist

n	$\lambda_{18°}$	(Äqu. Leitf.)	v	$\mu_{25°}$	(Mol. Leitf.)
		(Kohlrausch und Grüneisen[80]))	429,40	276,3	(Jones und Chambers[81]))
			214,70	270,3	
0,0005	117,01		107,35	260,8	
0,001	115,60		539,75	248,2	
			268,4	237,6	
			134,2	224,8	
0,01	106,67		67,09	213,8	
0,02	102,53		33,56	200,9	
			20,13	191,2	
0,05	96,04		12,58	184,9	
0,1	90,78		11,06	170,6	
0,12	85,18		6,71	161,1	
0,5	77,29		5,03	158,4	
1,0	70,14		4,03	148,4	
			2,01	131,5	

Bei 0° ist nach Jones und Getman[82])

v	$\mu_{0°}$
20	116,05
10	103,79
4	95,94
2	89,24
1,33	85,27.

Die Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von der Temperatur wird ausgedrückt durch die Gleichung (Kohlrausch[83]))

$$\varkappa = \varkappa_{18}\,[1 + 0{,}0225\,(t - 18) + 0{,}000083\,(t - 18)^2].$$

Das Leitvermögen von $BaCl_2$-Lösungen bei 0° und 95° ist von Kahlenberg[84]) gemessen worden. Er erhielt für das Äquivalentleitvermögen folgende Werte (in reziproken Ohm).

v	$\lambda_{0°}$	$\lambda_{95°}$
0,5	38,7	
1	44,0	146,3
2	47,0	171,1
4	50,6	193,9
8	53,8	218,5
16	57,0	240,4
32	60,0	276,1
64	63,5	297,1
128	65,9	308,1
256	71,0	326,0
512	72,3	338,9
1024		352,8
2048		363,1

Nach Wetham[85]) ist

m*)	$\lambda_{0°}$
0,00001	74,6
0,00005	74,5
0,0001	74,2
0,0005	73,1
0,001	72,3
0,005	69,0
0,01	66,9
0,05	60,7
0,1	58,1
0,5	52,2
1,0	49,6

*) m = g Äquivalent in 1000 g Lösung.

Die Überführungszahl in verdünnten Lösungen ist von Bein[85]), Hopfgartner[86]) und Noyes[87]) bestimmt worden.

Für die Überführungszahl des Anions fand Bein mit steigender Konzentration (0,01—0,25 äqu. n) bei 10° 0,559—0,584, bei 26° 0,553—0,560, bei 97° 0,515—0,545, also ein Wachsen mit der Konzentration. Dasselbe fand Noyes mit seinen sehr genauen Bestimmungen, nämlich

bei 25° in 0,1 n-Lösung 0,5853
0,02 „ 0,5578.

Er folgert hieraus die Existenz komplexer Ionen $BaCl_3'$ oder $BaCl_4''$. Denselben Gang zeigen die Werte von Steele[88]) in konzentrierten Lösungen. Er erhielt in

0,5 n-Lösung 0,576
1,0 „ 0,619
2,0 „ 0,633.

Hopfgartner hatte in 0,1 n-Lösung 0,579 gefunden.

Nichtwässrige Lösungen. Außer in Wasser ist Bariumchlorid noch merklich löslich in Methylalkohol. Nach Lobry de Bruyn[89]) lösen sich in 100 Teilen CH_3OH bei 15,5° 2,18 Teile $BaCl_2$. In reinem Äthylalkohol ist es schwer löslich.

$BaCl_2$ löst sich bei Siedehitze in 4800 Teilen, bei 15° in 7500 Teilen 99,3 Proz. Alkohol (Fresenius[90])). Die Löslichkeit in Wasser—Äthyl-

alkoholgemischen ist von Schiff[91]) und Gerardin[92]) untersucht worden. Letzterer fand, daß für jede untersuchte Alkoholkonzentration die Löslichkeit des $BaCl_2$ eine lineare Funktion der Temperatur (wie in Wasser) ist, und erhielt folgende Löslichkeitsgleichungen:

d des Gemisches bei 0°	g $BaCl_2$ in 100 g Lösungsmittel	Temperaturgebiet
0,9904	25,1 + 0,246 t	14°—60°
0,9848	21,6 + 0,225 t	14°—63°
0,9793	17,3 + 0,206 t	11°—45°
0,9726	13,0 + 0,181 t	15°—50°
0,9573	8,18 + 0,139 t	13°—50°
0,9390	5,11 + 0,105 t	12°—47°
0,8967	2,38 + 0,051 t	12°—47°.

Untersuchungen über die Eigenschaften der alkoholischen Lösungen sind nicht bekannt.

Bariumsubchlorid, BaCl, ist von Guntz[93]) bei Einwirkung von metallischem Ba auf $BaCl_2$ bei 850° im Vakuum erhalten worden. Es zersetzt H_2O unter H-Entwicklung und bildet sich bei der Elektrolyse von geschmolzenem $BaCl_2$ an der Kathode (cf. Ca).

Haber[93a]) erhielt BaCl bei Elektrolyse von festem $BaCl_2$ in quantitativer Ausbeute nach dem Faradayschen Gesetz. Hierbei zeigte es sich, daß $BaCl_2$ schon etwa 400° unter seinem Schmelzpunkte den elektrischen Strom als Leiter zweiter Klasse leitet. Während der Elektrolyse besteht an der Kathode Barium neben Bariumsubchlorid. Nach Unterbrechung des Stromes verschwindet jedoch das metallische Ba unter Reduktion des $BaCl_2$ zu BaCl. Hierbei sinkt das Potential der Elektrode bis auf den Wert des Potentialsprungs $BaCl_2$/BaCl. Die Bildungswärme des BaCl aus den Elementen wird von Haber zu 115800 cal berechnet. Die Potentiale sind für Ba/$BaCl_2$: $\varepsilon_h = 2{,}88$ V, für BaCl/$BaCl_2$: $\varepsilon_h = 2{,}13$ V und für Ba/BaCl : $\varepsilon_h = 3{,}63$ V (bezogen auf das Wasserstoffpotential in Säuren als Nullwert).

Bariumoxychloride. Aus einer konzentrierten Lösung von $BaCl_2$ und $Ba(OH)_2$ kristallisieren nach Beckmann[94]) Mischkristalle von Bariumchlorid und Bariumhydroxyd aus, die sich je nach den Versuchsbedingungen als Mischungen eines Oxychlorids $Ba(OH)Cl \cdot 2H_2O$ mit $Ba(OH)_2 8H_2O$ oder $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ in rationalen Verhältnissen darstellen.

Ein Gemisch von der Zusammensetzung $Ba(OH)_2 \cdot BaCl_2 \cdot 4H_2O$ verliert bei 120° 4 Mol. H_2O, während das letzte Mol erst bei Rotglut ausgetrieben werden kann. Ob aber tatsächlich ein Molekül $BaCl_2 \cdot Ba(OH)_2$, oder BaCl (OH) existiert, ist damit wohl noch nicht sicher bewiesen. Nach André[95]) kristallisieren aus einer Lösung von Bariumchlorid und Baryt nach dem Sieden bei 50—60° Kristalle von komplizierter Zusammensetzung aus, die aber zweifellos keine chemischen Individuen darstellen. Bei Anwendung anderer Mengenverhältnisse (200 g $BaCl_2$, 30 g $Ba(OH)_2$, 500 g H_2O) erhielt André bei 25° dieselbe Verbindung wie Beckmann, nämlich $BaCl_2$ $Ba(OH)_2$ $4H_2O$. Ihre Bildungswärme beträgt nach Tassily[96]) aus $BaCl_2 + BaO + 5H_2O$ (flüssig) = 39,200 cal.

Bariumbromid. $BaBr_2$. M.-G. = 297,3.

Bildung und Darstellung. Eine reine wässrige Lösung entsteht durch Neutralisation von Bariumhydroxyd, -carbonat oder -sulfid mit Bromwasser-

stoff. Aus BaS entsteht es auch durch Brom unter Abscheidung von Schwefel. Durch Einwirkung von Br auf $Ba(OH)_2$, bei Gegenwart von Wasser, entsteht ein Gemenge von Bariumbromid und -bromat, dem das erstere infolge seiner Löslichkeit in Alkohol entzogen werden kann (Henner und Hohenhauser[97]). Das zurückbleibende Bariumbromat kann durch Glühen mit oder ohne Kohle in Bromid übergeführt werden. Ferner entsteht es ebenso wie $CaBr_2$ (siehe dieses) aus Eisenbromid und $Ba(OH)_2$ und aus $BaCl_2 + Br_2$ (Potilitzin[98]). Über die Reindarstellung cf. Richards.[99])

Eigenschaften. Das wasserfreie $BaBr_2$ schmilzt nach Ruff (l. c.) bei 760°, nach Carnelley[100]) bei 812°; seine Dichte beträgt 4,23 nach Schiff[101]), 4,79 nach Richards.[99]) Aus den gesättigten Lösungen kristallisiert das Hydrat $BaBr_2 + 2H_2O$ aus. Es ist mit $BaCl_2\ 2H_2O$ isomorph und bildet wasserhelle, luftbeständige, rhombische Tafeln (Rammelsberg). Andere Autoren betrachten es jedoch als monoklin. Ihr spezifisches Gewicht ist bei 24° = 3,852 bez. auf H_2O von 4° (Richards[99])). Beim Trocknen bei 75° geht das Dihydrat in das Monohydrat $BaBr_2 \cdot H_2O$ über, das sich erst durch scharfes Trocknen über 100° entwässern läßt, also das Wasser anscheinend fester als $BaCl_2$ gebunden enthält.

Die Bildungswärme des wasserfreien $BaBr_2$ beträgt nach Jul. Thomsen 169960 cal; seine Lösungswärme in 400 Mol H_2O + 4980 cal. Die Hydratationswärme ($BaBr_2$, $2H_2O$) + 9110 cal, mithin die Lösungswärme des Dihydrats —4130 cal.

Die Lösungen des $BaBr_2$. Die Löslichkeit in H_2O ist von Kremers[102]) und Étard[103]) bestimmt worden. Es lösen sich

bei			
bei	0°	104 g $BaBr_2$ in 100 H_2O	(Kremers)
„	20	123 „	
„	100	149 „	
„	—20	45,7 g $BaBr_2$ in 100 g Lösung	(Étard)
„	—9	46,5 „	
„	+7	48,5 „	
„	16	48,8 „	
„	19	49,3 „	
„	40	50,9 „	
„	71	55,1 „	
„	76	55,5 „	
„	77	55,6 „	
„	104	56,6 „	
„	145	60,5 „	
„	160	59,4 „	
„	175	60,3 „	

Die Löslichkeit hat scheinbar ein Maximum zwischen 104 und 160°; da die Lösungswärme wohl nicht ihr Vorzeichen ändert, wird diese Erscheinung wohl ähnlich zu erklären sein wie das Löslichkeitsmaximum des $CaCl_2$ $6H_2O$ bei 29,9° (cf. S. 96).

Die Löslichkeit ist natürlich geringer in allen Lösungen, die $Ba^{\cdot\cdot}$- oder Br'-Ionen enthalten, z. B. in Lösungen, die an BaJ_2 gesättigt sind. Die Löslichkeit in solchen Lösungen ist von Étard[104]) bestimmt worden.

t	g $BaBr_2$ in 100 g Lösung	g BaJ_2 in 100 g Lösung
— 16°	4,85	58,4

t	g $BaBr_2$ in 100 g Lösung	g BaJ_2 in 100 g Lösung
+ 60°	5,5	66,0
+ 135°	9,15	67,3
+ 170°	11,0	67,4
+ 210°	14,9	67,7.

Das spezifische Gewicht von $BaBr_2$-Lösungen ist nach Gerlach[105]) (nach Beobachtungen von Kremers interpoliert) bei 19,5° (bezogen auf Wasser von 19,5°)

g $BaBr_2$ in 100 H_2O	s	g $BaBr_2$ in 100 H_2O	s
5	1,045	30	1,329
10	1,092	35	1,405
15	1,144	40	1,485
20	1,201	45	1,580
25	1,262	50	1,685

Das Dichtemaximum liegt nach de Coppet[106]) bei

Mol in L.	t°	dt	$\frac{dt}{m}$
0,0403	2,969°	1,013	25,14
0,1631	—0,304°	4,286	26,28.

Die Temperaturerniedrigung ist also proportional der Konzentration.

Die Dampfdruckerniedrigungen von $BaBr_2$-Lösungen sind nach Tammann[107]) in mm Hg

P Dampfdruck des reinen H_2O	30,75 g $BaBr_2$ $6H_2O$ (?) in 100 H_2O	63,01 g $BaBr_2$ $6H_2O$	91,74 g $BaBr_2 6H_2O$	136,63 g $BaBr_2 6H_2O$
57,6	3,0	6,4	10,3	15,7
87,8	4,9	9,6	15,0	23,0
121,3	5,4	13,4	20,7	32,0
162,2	7,5	17,7	27,0	42,2
227,3	10,5	24,8	38,0	58,6
296,9	13,4	32,4	49,1	75,8
370,0	17,1	40,4	59,9	94,0
474,0	21,9	49,4	76,2	118,2
561,6	25,3	57,9	89,8	138,9
616,0	26,5	69,3	97,8	151,7
699,4	31,2	72,8	115	171,2

Die Quotienten $\frac{P-p}{c}$ steigen mit wachsender Konzentration und fallen mit steigender Temperatur.

Bei 100° ist nach Tammann[108])

Mol $BaBr_2$ in 100 dcm Lösung:	0,5	1	2	3	4
P—p in mm Hg:	16,8	38,8	91,4	150,0	204,7

Wie die letzte Tabelle zeigt, ist die Dampfdruckerniedrigung keineswegs proportional der Konzentration, wie die Theorie verlangen würde. Die erste

Tabelle berechtigt wegen der angewendeten Konzentrationsrechnung nicht zu theoretischen Schlußfolgerungen.

Die Gefrierpunktserniedrigungen verdünnter $BaBr_2$-Lösungen sind nach Jones und Chambers[109])

n (Mol im Liter)	dt	$\frac{dt}{n}$
0,10	0,506	5,06
0,15	0,737	4,91
0,20	1,001	5,00
0,40	2,039	5,09
0,50	2,591	5,18

Die letzte Spalte zeigt, daß die Gefrierpunktserniedrigung in nicht ganz verdünnten Lösungen ebenso wie die Dampfdruckerniedrigung stärker wächst als die Konzentration.

Das elektrische Leitvermögen ist nach Jones und Chambers (l. c.)

v	μ_{25°
6400	280,8
3200	270,8
1280	257,1
640	249,2
320	241,5
160	228,8
80	218,5
32	202,0
16	190,9
8	176,5
4	162,4
2	147,7

In Äthyl- und Methylalkohol ist $BaBr_2$ löslich. In 100 Teilen 87 Proz. Äthylalkohol lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur 6 Teile $BaBr_2$ (Richards[110])), in reinem Alkohol nur 3,1 Teile, in Methylalkohol 40—60 Proz. (Lobry de Bruyn[111])).

Leitet man durch eine $BaBr_2$-Lösung CO_2 bei Gegenwart von Luft (O), so scheidet sich $BaCO_3$ und Br aus (Löwig), offenbar nach der Reaktion

$$BaBr_2 + CO_2 + O = BaCO_3 + Br_2.$$

Diese sehr interessante Reaktion ist wahrscheinlich ein Beispiel einer gekoppelten Reaktion.[112])

Basische Salze des $BaBr_2$ sind von Tassily[113]) beschrieben worden, und zwar kommt ihnen die Formel

$$BaBr_2\,BaO\,5H_2O \text{ resp. } 2H_2O$$

zu. Die Bildungswärme beträgt 41200 bezw. 29600 cal.

Bariumjodid, BaJ_2. M.-G. 391,1.

Bildung und Darstellung. BaJ_2 entsteht ebenso wie CaJ_2 und SrJ_2 aus Bariumhydroxyd, -carbonat oder -sulfid und Jodwasserstoff oder besser Jod bei Gegenwart eines Reduktionsmittels. Als solches kommt ebenso wie bei den genannten Salzen hauptsächlich Phosphor oder schweflige Säure zur Verwendung.

Eigenschaften. Das wasserfreie BaJ_2 hat das spezifische Gewicht 4,917 (Filhol[114]). Mit Wasser bildet es verschiedene Hydrate, wahrscheinlich mit 7, 6, 2 und 1 Mol. Die Stabilität der höheren Hydrate spricht dafür, daß die Tendenz zur H_2O-Bindung hier noch größer ist als beim Bromid, wofür die Differenz in der Elektroaffinität der Anionen verantwortlich zu machen sein dürfte. Die Gleichgewichts- und Umwandlungsverhältnisse der einzelnen Hydrate sind noch nicht untersucht. Das Heptahydrat kristallisiert in Prismen (Beckmann[115]), das Dihydrat rhombisch; es ist mit dem entsprechenden $BaBr_2 2H_2O$ isomorph (Werther[116]). Alle diese Hydrate sind an feuchter Luft zerfließlich, bei gelindem Erwärmen schmelzen sie und geben ihr Wasser ab, bis sie bei der Zusammensetzung des nächst niederen Hydrats wieder erstarren. Bei weiterer Temperatursteigerung schmelzen sie aufs neue usf. Sie zersetzen sich im Luftstrom unter Abgabe von J — infolge der Oxydation von primär gebildeter HJ—, aber nicht im H- oder CO_2-Strom (Beckmann).

Die Bildungswärme des Heptahydrats aus Ba, J, $7H_2O$ beträgt nach Thomson 151370 cal, seine Lösungswärme in 500 Mol H_2O — 6850 cal; die Lösungswärme des wasserfreien Salzes nach Tassily[117] + 10300 cal. Auch der Vergleich der Lösungswärme der drei anhydrischen Bariumhaloide bestätigt den obigen Schluß der abgestuften H_2O-Bindungstendenz, da der wesentlichste Teil dieser Wärmetönung der Hydratationsreaktion zukommen dürfte; diese Größen betragen nämlich für das

Chlorid	Bromid	Jodid
+ 2070	+ 4980	+ 10300 cal.

In Wasser ist BaJ_2 sehr leicht löslich. Die Löslichkeit ist von Étard[118] bestimmt worden. Es lösen sich

bei	Tl. BaJ_2 in 100 Tl. Lösung
— 22°	58,8
— 9°	60,0
— 5°	60,9
+ 15°	66,0
+ 18°	66,3
+ 32°	68,3
+ 40°	69,8
67°	71,9
87°	72,1
96°	72,2
113°	73,6
140°	73,7
165°	74,1

Die Löslichkeit in gesättigten $BaBr_2$-Lösungen cf. S. 254. Die Dichte von BaJ_2-Lösungen bei 19,5° ist nach Gerlach[119], bezw. auf Wasser bei 19,5°.

g BaJ_2 in 100 H_2O	d	g BaJ_2 in 100 H_2O	d
5 %	1,045	35 %	1,412
10 %	1,091	40 %	1,495
15 %	1,143	45 %	1,596
20 %	1,201	50 %	1,704
25 %	1,265	55 %	1,825
30 %	1,333	60 %	1,970

Die Temperatur des Dichtemaximums ist nach de Coppet[120])

Mol/l	t^0	dt	$\frac{dt}{m}$
0,0395	2,827	1,155	29,23
0,0962	1,152	2,830	29,42

Auch in Äthylalkohol ist BaJ_2 leicht löslich.

Das basische Bariumjodid hat nach Tassily (l. c.) die Formel $BaJ_2 \cdot BaO \cdot 9H_2O$. Durch wasserentziehende Mittel entsteht aus diesem das Salz $BaJ_2BaO . 2H_2O$.

Bariumtetrajodid, BaJ_4, ist von Jul. Meyer[121]) auf dieselbe Weise wie CaJ_4 (siehe dieses) dargestellt worden. Seine Eigenschaften ähneln denen des CaJ_4, doch scheint es nicht so beständig zu sein. Die Löslichkeit des Jods in 100 ccm einer 10 prozentigen BaJ_2-Lösung beträgt 6,541 g Jod bei 13,5^0.

Komplexe Verbindungen von Bariumjodid mit Bariumsuperoxyd $BaJ_2 \cdot 2BaO_2$ und $BaJ_2 \cdot Ba_3O_4$ sind von Rammelsberg[122]) durch Erhitzen von BaO_2 und Ba_3O_4 mit Jod erhalten worden.

Bariumcyanid, $Ba(CN)_2$.

Es kann wie Calciumcyanid (siehe dieses) durch Einleiten von Cyanwasserstoff in Barytwasser und durch Auslaugen einer Schmelze von Ferrocyanbarium erhalten werden (Schulz[123])). Ferner entsteht es beim Glühen von Bariumhydroxyd und Kohle oder von Bariumcarbid an der Luft oder im Stickstoffstrom (Sourdeval[124]), Erlwein[125])). Seine Lösungen haben im wesentlichen dieselben Eigenschaften wie die des Calciumcyanids; in reinem Wasser ist es nach Schulz schwer löslich, dagegen leicht löslich bei Gegenwart von KCN. Das würde auf eine Komplexbildung deuten, doch bedarf die Angabe der Schwerlöslichkeit noch quantitativer Untersuchung.

Beim Eindunsten einer konzentrierten Lösung im Vakuum über Schwefelsäure entstehen nach Joannis[126]) sehr zerfließliche, prismatische Kristalle $Ba(CN)_2 \cdot 2H_2O$, die ihr Kristallwasser bei 100^0 abgeben. Bei 14^0 sind sie in 1,25 Teilen Wasser und 5,6 Teilen 70 prozentigen Alkohols löslich.

Beim Erhitzen von Bariumcyanid im Wasserdampfstrom wird nach Marguerite und Sourdeval (l. c.) unter Hydrolyse der CN-Gruppe der gesamte Stickstoff als Ammoniak abgespalten.

Bariumrhodanid, $Ba(CNS)_2$.

Dasselbe wurde zuerst von Meitzendorff[127]) aus Bariumhydroxyd oder -carbonat und Rhodanwasserstoffsäure dargestellt. Zur technischen Darstellung benutzt man Rhodanammonium und Bariumsulfid.

Nach Hölbling[128]) wird Berliner Blau durch viel Bariumsulfid beim Erhitzen im Autoklaven unter 2—3 Atmosphären Druck glatt in Bariumrhodanid zersetzt.

Das 3 Mol Kristallwasser enthaltende Salz (Tscherniac[129])) zersetzt sich beim Erhitzen an der Luft, schmilzt jedoch bei Luftabschluß ohne Zersetzung. In Alkohol ist es leicht löslich, und zwar lösen sich nach Tscherniac und Hellon[130])

bei 20^0 30,0 % $Ba(CNS)_2$
45,1 % $Ba(CNS)_2 \cdot 3H_2O$
beim Siedepunkt 32,8 % $Ba(CNS)_2$.

Von demselben Autor sind auch Kristallalkoholate dargestellt worden und zwar mit 1 und 2 Mol Äthylalkohol und mit 1 Mol Methylalkohol in prismatischen Nadeln.

Das Salz wird in der Farbdrucktechnik verwendet.

Bariumoxyd, BaO; M.-G. = 153,4, (Baryterde, Ätzbaryt) kommt in der Natur nicht vor. Es wurde von Scheele und Gahn zuerst von der Kalkerde unterschieden und als Hauptbestandteil des Schwerspats nachgewiesen.

Darstellung. In reinem Zustande entsteht Bariummonoxyd außer durch direkte Oxydation von metallischem Ba durch starkes Erhitzen von Bariumjodat und Nitrat. Aus letzterem wurde es von Brügelmann[131]) bei sehr starkem Glühen in kristallinischer Form erhalten. Wird die Temperatur nicht sehr hoch gesteigert, so enthält das Produkt beträchtliche Mengen von Bariumsuperoxyd. Durch Glühen von reinem Bariumcarbonat, ebenso wie CaO in den Kalköfen, kann es nicht dargestellt werden, weil bei den technisch leicht erreichbaren Temperaturen seine Dissoziation zu gering ist. Wohl aber gelingt diese Methode bei Gegenwart von Kohlepulver; offenbar wird hierdurch das entstehende Kohlendioxyd reduziert und sein Partialdruck vermindert, so daß die Dissoziation weiter fortschreiten kann. Aus Bariumsulfid kann es durch Glühen mit Kupfer- oder Zinkoxyd erhalten werden.

Eine Zusammenstellung neuerer Verfahren zur Darstellung des BaO ist von Heinz[132]) gegeben worden.

Erwähnenswert sind zwei elektrische Verfahren, nach denen $BaCO_3$ oder $BaSO_4$ mit Kohle im elektrischen Lichtbogen geschmolzen wird. Doch enthalten die Schmelzen neben dem Oxyd beträchtliche Mengen von Carbid bezw. Sulfid.[133]) Technisch wertvoller scheint ein anderes Patent[134]) zu sein: $BaCO_3$ wird auf 360° erhitzt und trockener Schwefelwasserstoff darüber geleitet. Das hierbei entstehende Bariumsulfid geht mit Wasserdampf unterhalb Rotglut in Oxyd unter Regeneration des Schwefelwasserstoffes über. Nach Frank[135]) entsteht BaO beim Erhitzen von $BaCO_3$ mit BaC_2 unter Luftabschluß nach der Gleichung

$$3BaCO_3 + BaC_2 = 4BaO + 5CO.$$

Eigenschaften. Das amorphe BaO bildet ein weißes Pulver, dessen spezifisches Gewicht von verschiedenen Forschern zwischen 4,73 und 5,76, vermutlich abhängig von der Darstellungsart, angegeben wird.[136]) Es kristallisiert aus der Schmelze nach Brügelmann[137]) in Würfeln vom spezifischen Gewicht 5,72 und in hexagonaler Form (spezifisches Gewicht 5,32). Es schmilzt nach Moissan[138]) leichter als CaO und SrO im elektrischen Ofen bei Anwendung eines Stromes von 50 V. und 25 Amp. und verflüchtigt sich bei weiterer Temperatursteigerung. Die erstarrte Schmelze zeigt kristallinischen Bruch. Die Bildungswärme des BaO aus seinen Elementen beträgt nach J. Thomsen + 124240 cal.

Bariumhydroxyd, $Ba(OH)_2$.

Bariumoxyd vereinigt sich ebenso wie CaO mit Wasser unter heftiger Wärmeentwicklung zu einem trockenen Pulver von Bariumhydroxyd. Es kristallisiert mit 16, 8, 3 und 1 Mol H_2O. Das Hydrat $Ba(OH)_2 \cdot 16H_2O$ ist von Artus[139]) erhalten worden.

Das Oktohydrat $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ kristallisiert aus den gesättigten Lösungen zwischen Zimmertemperatur und 109° aus (Beckmann[140])). Früher hatte man diesem Hydrat die Formel $Ba(OH)_2 \cdot 9H_2O$ zugeschrieben. Beim Stehen über konzentrierter H_2SO_4 geht es in das Monohydrat über. Sein spezifisches Gewicht beträgt 1,656 (Filhol[141])). Es schmilzt nach Bauer[142]) bei 78° in seinem Kristallwasser. Nach Beckmann (l. c.) soll es schon bei

Erhitzen auf 75° alle 8 Mol H_2O abgeben. Es kristallisiert im tetragonalen System, nach Foullon[143]) sollen auch monokline Kristalle vorkommen.

Trihydrat, $Ba(OH)_2 \cdot 3H_2O$. Lescoeur[144]) hatte aus Dampfdruckmessungen (s. u.) gefolgert, daß zwischen dem Monohydrat und dem Oktohydrat bei 100° noch ein anderes Hydrat existieren müsse und hat ihm die Formel $3Ba(OH)_2 \cdot 10H_2O$ beigelegt. Seine Darstellung gelang erst Bauer (l. c.). Es kristallisiert aus gesättigten siedenden Lösungen, die mehr als 61,5 Proz. BaO enthalten (vergl. die Siedepunkte von $Ba(OH)_2$-Lösungen) und hat nach der Analyse die Zusammensetzung $Ba(OH)_2 \cdot 3H_2O$. Es kristallisiert in sehr gut ausgebildeten wasserhellen Kristallen. Da seine Löslichkeit größer ist als die des Oktohydrats, so setzt es sich mit Wasser rasch in dieses um.

Das Monohydrat, $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$, dessen Existenz ebenfalls von Lescoeur gefolgert wurde, wurde von Forcrand[145]) dargestellt durch Auflösen von BaO in wässrigem Methylalkohol und Trocknen der entstandenen Verbindung $Ba(OH)_2 \cdot H_2O \cdot 2CH_3O$ im Vakuum. Es schmilzt nach Smith[146]) bei Rotglut unter Aufschäumen und geht in $Ba(OH)_2$ über.

Das wasserfreie Bariumhydroxyd, $Ba(OH)_2$, entsteht als amorphes weißes Pulver vom spezifischen Gewicht 4,495 (Filhol, l. c.). Bei Rotglut verliert es sein Hydratwasser nicht, sondern schmilzt unzersetzt. Die erkaltete Schmelze ist kristallinisch.

Außer durch Behandeln von Bariumoxyd mit Wasser kann man Bariumhydroxyd bezw. seine Lösungen aus allen löslichen Ba-Salzen, besonders dem Sulfid, mit konzentrierter Natron- oder Kalilauge darstellen (Mohr[147])), ferner mittels Durchleiten von Luft durch BaS-Lösung bei Gegenwart von Weldonschlamm (Manganhydroxyd und -superoxyd) bei 38°. Ein Teil des Bariumsulfids wird in Hydroxyd verwandelt, ein Teil in schwerlösliches Thiosulfat. Das Hydroxyd wird durch Kristallisation nach dem Abfiltrieren erhalten (Pakinson[148])). Durch Einleiten von Wasserdampf über Bariumcarbonat, das über den Schmelzpunkt des Hydrats erhitzt ist, also durch Hydrolyse, kann das letztere wasserfrei erhalten werden (Leplay[149])). Auf elektrolytischem Wege kann es aus $BaCl_2$ mit löslichen Metallanoden kathodisch erhalten werden (Taquet[150])).

Die Dampfdrucke der einzelnen Hydrate sind, wie angegeben, von Lescoeur (l. c.) bei 100° bestimmt worden. Sie betragen in einem System

von 1 Mol BaO +	8,5 Mol H_2O	(flüssig und fest)	627 mm	
"	5,8 "	"	578 "	
"	4,33 "	"	522 "	
"	3,46 "	"	518 "	
"	3,15 "	"	529 "	
"	2,72 "	fest	520 "	
"	2,27 "	"	502 "	
"	2,05 "	"	43 "	
"	1,82 "	"	45 "	
"	1,60 "	"	43 "	
"	1,28 "	"	45 "	
"	1,09 "	"	0 "	

Die Dampfdrucke der einzelnen schon vorher bekannten Hydrate bei verschiedenen Temperaturen sind nach Lescoeur[152])

t⁰	$Ba(OH)_2 8H_2O$	$Ba(OH)_2 H_2O$	$Ba(OH)_2$
13,5	4,5 mm	< 1 mm	0
20	5,5 „	1 „	0
35,5	20,5 „	1 „	0
58	84 „	1 „	0
70	124 „	1 „	0
74,5	213 „	14 „	0
100	520 „	45 „	0

Nach Müller-Erzbach[151]) abweichend bei 15^0

$Ba(OH)_2 8H_2O$	11,4 mm
„ 3—7 „	2,46 „
„ 2 „	1,3 „
„ 1 „	0

Aus diesen Messungen wird die Existenz von Hydraten mit 1, 2, 7 und 8 Mol $H_1{}^0$ gefolgert.

Die Bildungswärme des Bariumhydrats aus dem Oxyd und 1 Mol H_2O beträgt nach J. Thomsen bei 18^0 + 22260 cal, bei der Addition von 8 Mol H_2O werden 27470 cal frei. Die Lösungswärme des wasserfreien Oxyds BaO beträgt 34520 cal, demnach die des Hydroxyds $Ba(OH)_2$ = + 12260 cal und des Oktohydrats = — 15210 cal. Die Bildungswärme von $Ba(OH)_2$-Lösungen aus elementarem Ba ist von Guntz[153]) bestimmt worden und zwar

$$Ba + O + nH_2O = Ba(OH)_2 \text{ gelöst } + 133400 \text{ cal},$$
$$Ba + nH_2O = Ba(OH)_2 \text{ gelöst } + H_2 + 92500 \text{ cal}.$$

Die wässrige Lösung von Bariumhydroxyd ist eine starke Base (Barytwasser). Die Löslichkeit beträgt nach Rosenstein und Rühlmann[154]) in 100 g H_2O

bei 0^0	1,5 g BaO	45^0	9,12 g BaO
5^0	1,75 „	50^0	11,75 „
10^0	2,22 „	55^0	14,71 „
15^0	2,89 „	60^0	18,76 „
20^0	3,84 „	65^0	24,67 „
25^0	4,19 „	70^0	31,9 „
30^0	5,0 „	75^0	56,85 „
35^0	6,17 „	80^0	90,77 „
40^0	7,36 „		

Die Löslichkeit wächst mit der Temperatur sehr beträchtlich. Die Siedepunkte konzentrierter Lösungen sind von Bauer[155]) bestimmt. Die siedende Lösung enthält in 100 Teilen

bei 103^0	49,03 Teile BaO
„ 104^0	50,05 „
„ 105^0	52,43 „
„ 106^0	53,72 „
„ 107^0	55,35 „
„ 108^0	57,49 „
„ $108,5^0$	58,74 „
„ 109^0	61,41 „

Wenn man durch weiteres Verdampfen der Lösung Wasser entzieht, bleibt der Siedepunkt eine Zeitlang konstant und es scheidet sich das Trihydrat $Ba(OH)_2\,3H_2O$ aus. Die Lösung ist dann an diesem gesättigt.

Die Löslichkeit wird durch die Gegenwart von Neutralsalzen erhöht, z. B. durch NaCl (Karsten), da sich ja mit diesem sowohl undissoziiertes NaOH wie $BaCl_2$, abgesehen von etwaigen Komplexen, bilden kann und das Ionenprodukt $(Ba^{\cdot\cdot}) \cdot (OH)^2$ konstant bleibt. Durch starke Basen (NaOH, KOH) wird die Löslichkeit sehr stark vermindert, und zwar stärker, als durch die Zurückdrängung der Dissoziation erklärt werden kann, weniger durch Ammoniak. Sackur[156]) fand bei 25° die Löslichkeit in Grammäquivalenten im Liter

Normalität NaOH	$^1/_2$ $Ba(OH)_2$	KOH	$^1/_2$ $Ba(OH)_2$	NH_3	$^1/_2$ $Ba(OH)_2$
—	0,552	—	—	—	—
0,085	0,486	0,096	0,470	0,127	0,534
0,182	0,428	0,206	0,408	0,251	0,524
0,564	0,261	0,505	0,270	0,499	0,5065
0,848	0,191	0,816	0,186	0,739	0,483
1,133	0,148	1,042	0,149	1,056	0,464

In $BaCl_2$ wird die Löslichkeit zunächst etwas vermindert, dann vermehrt; in $Ba(NO_3)_2$-Lösungen ist sie durchweg größer als in Wasser. Da infolge der Zurückdrängung der Dissoziation eigentlich eine Löslichkeitsabnahme zu erwarten wäre, so muß die Bildung komplexer Ionen, und zwar von Kationen in diesen Lösungen angenommen werden. Nach Sackur (l. c.) beträgt die Löslichkeit bei 25° in Äquivalenten in

$^1/_2$ $BaCl_2$	$^1/_2$ $Ba(OH)_2$	$^1/_2 Ba(NO_3)_2$	$^1/_2$ $Ba(OH)_2$
0,324	0,538	0,286	0,571
0,625	0,533	0,572	0,615
0,868	0,542	0,715	0,625

Die Löslichkeit in Wasser-Acetongemischen ist von Herz und Knoch[156a]) bei 25° bestimmt worden.

100 ccm der gesättigten Lösung enthalten

gr H_2O	gr $Ba(OH)_2$
57,57	47,22
68,39	27,30
70,18	15,25
67,15	7,79
59,99	4,072
51,81	1,320
41,86	0,412
31,51	0,0725

Das spezifische Gewicht von Bariumhydroxydlösungen ist nach Kohlrausch[157]) bei 18°, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur

g $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ in 100 g Lösung	Grammäquivalent im Liter	s_{18°
2,30	0,148	1,0120
4,60	0,299	1,0252

Das molekulare Leitvermögen von Bariumhydroxyd ist nach Ostwald[158]) bei 25°

v	μ	v	μ
8	372	128	448
16	392	256	461
32	410	512	465
64	429	1024	469

$Ba(OH)_2$ ist also in verdünnten Lösungen sehr weitgehend dissoziiert, d. h. eine starke Base.

Das spezifische Leitvermögen konzentrierter Lösungen ist nach Kohlrausch[157]) bei 18° in reziproken Ohm

Normalität $^1/_2$ $Ba(OH)_2$	$\varkappa$
0,148	0,0250
0,299	0,979

Barytwasser ist ein sehr empfindliches Reagens für Kohlensäure, da es mit dieser das sehr schwer lösliche Bariumcarbonat bildet. Mit trockenem CO_2 reagiert wasserfreier Baryt jedoch auch bei 120° nicht, sondern erst bei Rotglut, dann aber unter Erhitzung bis zur Weißglut (Raoult[159])). Das Monohydrat $Ba(OH)_2H_2O$ nimmt schon bei niederer Temperatur CO_2 auf (Beckmann, l. c., Scheibler[160])).

Mit Schwefelkohlenstoff reagiert Barytwasser bei 100° nach der Gleichung $CS_2 + 2Ba(OH)_2 = BaCO_3 + Ba(SH)_2 + H_2O$ (Chancel und Parmentier[161])), mit Phosphoroxychlorid unter Bildung von Bariumphosphat und HCl schon bei gewöhnlicher Temperatur (Geuther[162])).

Bei der Elektrolyse von Bariumhydroxydlösungen entsteht Sauerstoff und Wasserstoff, jedoch nach Duter[163]) weniger Sauerstoff als dem entwickelten Wasserstoff entspricht. Es wird also vielleicht etwas Barium- oder Wasserstoffperoxyd dabei gebildet.

In Alkohol-Wassergemischen ist Bariumhydroxyd schwer löslich; nach Beckmann (l. c.) enthält eine gesättigte 50prozentige alkoholische Lösung bei Zimmertemperatur 0,43 Proz. Bariumhydroxyd, es läßt sich also aus reinwässrigen Lösungen weitgehend durch Alkohol ausfällen.

Bariumsuperoxyd, BaO_2. M.-G. = 169,4.

Bariumsuperoxyd wird ausschließlich durch Oxydation von Bariumoxyd bei hohen Temperaturen dargestellt. Da aber die Oxydation unter Wärmeentwicklung von + 12100 cal (de Forcrand[164])) stattfindet, so muß die Bildung um so unvollständiger sein, je höher die Temperatur gesteigert wird.

Nach Le Chatelier[165]) gilt für die Dissoziation des BaO_2 in BaO und O dasselbe wie für die des $CaCO_3$ in CaO und CO_2, d. h. es entspricht jeder Temperatur ein bestimmter Dissoziationsdruck des Sauerstoffs. Dieser Druck beträgt bei

525°	20 mm Hg	735°	260 mm Hg
555°	25 „	750°	340 „
650°	65 „	775°	510 „
670°	80 „	785°	620 „
720°	210 „	790°	670 „

Zur raschen Einstellung des Gleichgewichts ist die Gegenwart von Wasserdampf erforderlich.

Die Oxydation des BaO bei Rotglut durch den Sauerstoff der Luft ist zuerst von Thénard[166]), dann von Rammelsberg[167]) und Boussingault[168]) studiert worden. Die Gegenwart gewisser Oxyde, wie CaO, MgO, CuO, scheint die Oxydation zu erleichtern (Liebig und Wöhler[169]), Wanklyn[170])). Zur technischen Darstellung erhitzt man nach Mond[171]) $BaCO_3$, C, MgO im oberen Teile eines Ofens bis zu 1200°. Das hierbei entstehende BaO sinkt nach unten, wird durch einen Luftstrom auf 450 bis 550° abgekühlt und bei dieser Temperatur, bei der, wie obige Tabelle zeigt, die Dissoziationsspannung des O aus BaO_2 noch sehr klein ist, fast vollständig oxydiert.

Die Fähigkeit des Bariumoxyds, bei ca. 500° Sauerstoff aufzunehmen und ihn bei hoher Temperatur wieder abzugeben, wird zur technischen Darstellung des Sauerstoffs aus der Luft benutzt. Das Verfahren ist von Boussingault[172]) angegeben und von den Gebr. Brin[173]) vervollkommnet worden. Es ist notwendig, die zu benutzende Luft vollständig von CO_2 und organischen Keimen, Staub usw. zu reinigen. Besonders geeignet ist poröses BaO, das nach dem Verfahren von Ch. Schenk-Bradley und Ch. Borrows Jacobs[174]) hergestellt ist.

Bariumsuperoxyd ist ein weißes Pulver; es wird beim Erhitzen durch H, H_2O, S, P, B, C, CO, SO_2 unter Wärmeentwicklung reduziert (Wöhler[175]), Thénard, Boussingault, l. c.). Mit Cl reagiert es unter Entwicklung von Sauerstoff (Baudrimont[176])).

Die Reduktion des BaO_2 durch Kohlenstoff oder Carbide geht unter so heftiger Wärmeentwicklung vor sich, daß durch die erreichten Temperaturen gleichzeitig vorhandene Metallsalze, selbst Aluminiumsalze reduziert werden (Schillbach[177])).

Bariumsuperoxyd verbindet sich mit Wasser unter geringer Wärmeentwicklung zu einem Hydrat, dem nach Thénard[166]), Schöne[178]), Convoy[179]) und Grigorieff[180]) die Formel $BaO_2 \cdot 8H_2O$, nach Berthelot[181]) und de Forcrand[182]) die Formel $BaO_2 \cdot 10H_2O$ zukommt. Es entsteht in kristallisiertem Zustande (hexagonal) aus BaO_2 und H_2O und $Ba(OH)_2$ und H_2O_2, auch mit Acetylhyperoxyd (Erdmann[183]), Brodie[184])). Bei Anwesenheit von viel überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd entsteht die Verbindung $BaO_2 \cdot H_2O_2$, die man als Bariumsuperoxyd mit Kristallhydroperoxyd aufzufassen hat (Schöne, de Forcrand).

In Wasser ist Bariumsuperoxyd schwer, in Alkohol und Äther sehr schwer löslich. Die thermochemischen Daten sind von de Forcrand bestimmt worden. Die Bildungswärme des hydratysierten Superoxyds aus gelöstem Bariumhydroxyd beträgt 27110 cal.

Mit verdünnten Säuren (HCl) entwickelt es H_2O_2, mit konzentrierter Salzsäure dagegen Sauerstoff.

Die Wirkung von BaO_2 auf Metallsalze ist von Kaßner[185]) und Kwasnik[186]) untersucht worden.

Ferricyankalium wird von BaO_2 reduziert und der gesamte Sauerstoff des letzteren entwickelt. Diese Reaktion,

$$BaO_2 + 2K_3Fe(CN)_6 = O_2 + K_6Ba[Fe(CN)_6]_2$$
$$\text{oder } O_2'' + 2FeCy_6''' = O_2 + 2FeCy_6'''',$$

geht quantitativ vor sich, so daß sie sich sowohl zur quantitativen Bestimmung von Ferricyankalium, wie zur Darstellung von reinem Sauerstoff im Laboratorium eignet. Ähnlich wie Ferricyankalium wirken die Salze von

Hg, Ag, Au, die unter Entwicklung von 2 Atomen Sauerstoff zu Metallen reduziert werden, z. B. $HgCl_2 + BaO_2 = O_2 + Hg + BaCl_2$.

Ferrisalze, ebenso wie Salze von Zn, Cd, Ni, Co, Pt, machen 1 Atom Sauerstoff frei, z. B. nach der Gleichung

$$3BaO_2 + 2FeCl_3 + 3H_2O = 3O + 2Fe(OH)_3 + 3BaCl_2.$$

Ferrosalze werden zu Ferrisalzen oxydiert, die Salze der Alkalien, Erdalkalien und des Magnesiums sind wirkungslos. Mit $MnCl_2$ reagiert fein zerstoßenes BaO_2 beim Erwärmen unter Bildung von Mn_2O_3, $BaCl_2$ und Entwicklung von Sauerstoff (Spring und Lucien[187]), mit Na_2CO_3 bildet es in wässriger Lösung $BaCO_3$ und Natriumsuperoxyd (Brodie[188]).

Bariumsulfid, BaS. M.-G. = 169,46.

Darstellung. Bariumsulfid kann nach allen den beim Calciumsulfid (s. d.) angegebenen Methoden dargestellt werden; dieselben besitzen jedoch, besonders die Reduktion des Sulfats mit Kohle, eine größere technische Bedeutung als bei diesem, da das Bariumsulfid zur technischen Darstellung der meisten anderen Bariumverbindungen dient. Denn nicht das Carbonat, wie beim Calcium, sondern das Sulfat ist die in der Natur verbreitetste und daher billigste Verbindung des Bariums; und da dieses in Säuren unlöslich ist, muß es durch Reduktion zu Sulfid in eine lösliche Verbindung übergeführt werden. Daher sind eine große Anzahl von Verfahren ausgearbeitet worden, die diese Reduktion zu einer möglichst rationellen machen sollen. Sie unterscheiden sich jedoch nur durch technische Einzelheiten (cf. z. B. Graham-Otto, Lehrb. d. anorg. Chemie II, 3, 682, 1884).

Eigenschaften. Bariumsulfid ist ein nicht immer rein weißes Pulver. Im elektrischen Ofen schmilzt es und erstarrt zu regulären Kristallen (Mourlot[189]) vom spezifischen Gewicht 4,0—4,3, bei noch höherer Temperatur reagiert es mit Kohle unter Carbidbildung. Beim Glühen im Wasserdampf entsteht Wasserstoff und Bariumsulfat (Regnault[190]), Lauth[191]).

BaS ist im Wasser leicht löslich. Die Lösung ist hydrolytisch gespalten in Hydroxyd und Hydrosulfid. Sie enthält wahrscheinlich nur sehr wenig freie zweiwertige S''-Ionen, sondern im wesentlichen nur einwertige SH'-Ionen. Durch Eindampfen im Vakuum bei Gegenwart von freiem Schwefel erhielt Schöne hexagonale Kristalle $BaS \cdot 6H_2O$. Sie verlieren beim Erwärmen auf 100^0 gleichzeitig Wasser- und Schwefelwasserstoff. In Alkohol sind sie unlöslich.

Bariumsulfid besitzt ebenso wie die entsprechenden Verbindungen des Ca und Sr die Fähigkeit der Phosphoreszenz, und zwar wurde diese Eigenschaft an ihm zum ersten Male beobachtet. Der Bologneser Schuhmacher Vincentius Casciorolus entdeckte nämlich am Anfang des 17. Jahrhunderts, daß mit Kohle geglühter Schwerspat eine im Dunkeln leuchtende Masse bildet. Der Einfluß von Verunreinigungen, Zusätzen und der Temperatur auf das Phosphoreszenzvermögen ist eingehend besonders von Lenard und Klatt[191a]) untersucht worden.

Bariumsulfhydrat, $Ba(SH)_2$.

Seine Lösungen entstehen beim Einleiten von H_2S in Barytwasser (Veley[192])) und beim Auflösen von Bariumsulfid in H_2S-haltigem Wasser.

In festem Zustande kann es durch Einengen und Filtrieren unter Luftabschluß erhalten werden, auch durch Alkoholzusatz fällt es aus (H. Rose[193])). Es bildet weiße undurchsichtige Säulen mit 4 Mol Kristallwasser, die beim Erhitzen ohne zu schmelzen ihr Wasser abgeben.

Die Lösungen des Bariumhydrosulfids besitzen einen ziemlich beträchtlichen Partialdruck von Schwefelwasserstoff.

Bariumpolysulfide.

Im Gegensatz zu Ca und Sr ist ein Trisulfid des Bariums bekannt. Dasselbe, BaS_3, entsteht beim Zusammenschmelzen von BaS mit überschüssigem Schwefel und wird von diesem durch Überdestillieren desselben (nicht oberhalb 360°) getrennt (Schöne[194]). Es entsteht auch beim Glühen von Bariumhydroxyd mit Schwefel gleichzeitig mit Bariumsulfat, von dem es durch Auflösung in Wasser gereinigt wird (Vauquelin[195]). Es ist ein gelblich grünes Pulver, das bei 400° schmilzt und den überschüssigen Schwefel erst bei Rotglut vollständig abgibt. Es löst sich in warmem Wasser zu einer gelbroten, alkalisch reagierenden Lösung, die sich an der Luft leicht oxydiert.

Bariumtetrasulfid, BaS_4. Eine konzentrierte Lösung desselben wurde unter bedeutender Wärmeentwicklung beim Zusammenreiben von 7 Teilen BaS, 4 Teile S und Wasser erhalten. Diese setzt beim Abkühlen unter Luftabschluß Kristalle von BaS_4 ab. Sie entstehen auch nach längerem Einengen einer Lösung von Bariumtrisulfid; doch meist mit Zersetzungsprodukten vermengt, ferner aus einer konzentrierten Lösung von Schwefel in $Ba(HS)_2$ (Veley, Schöne, l. c.).

Die Kristalle enthalten 1 oder 2 Mol Kristallwasser, sie bilden lange rhombische Säulen, die in frisch bereitetem Zustande rot, später heller sind. Ihr spezifisches Gewicht beträgt 3,0 (Schöne). Beim Erwärmen über 100° geben sie zunächst Schwefel ab, dann Wasser und Schwefelwasserstoff.

BaS_4 löst sich in 2,53 Teilen Wasser von 15° zu einer roten Lösung. Es wird durch Wasser nicht irreversibel zersetzt, da es aus heißer Lösung umkristallisiert werden kann. Da diese an der Luft nach H_2S riecht, so muß sie infolge Hydrolyse einen beträchtlichen Partialdruck an diesem besitzen.

In Alkohol und Schwefelkohlenstoff ist es schwer löslich.

$Ba_4S_7 . 25H_2O$. Schöne orangerote Kristalle dieser Zusammensetzung kristallisieren beim Einengen einer Lösung von Bariumtrisulfid aus, ehe sich das Tetrasulfid (siehe oben) abscheidet. Sie gehören dem monoklinen System an und haben die Eigenschaften der anderen Polysulfide; es ist nicht bekannt, ob sie ein chemisches Individuum oder eine isomorphe Mischung von BaS und BaS_4 darstellen (Schöne, l. c.).

Bariumpentasulfid ist nur in amorphem Zustande bekannt; in diesem entsteht es durch Abdunsten einer konzentrierten Lösung von S in Bariumsulfid. Die gesättigte Lösung enthält beim Siedepunkt 5,28 Atome Schwefel auf 3 Atome Ba, also mehr als der Formel BaS_5 entspricht. Beim Erkalten kristallisiert zunächst Schwefel aus, bis das Gewichtsverhältnis $Ba:S_5$ erreicht ist. Beim weiteren Einengen entstehen jedoch Kristalle von BaS_4 und S (Schöne). Offenbar sind diese im Vergleich zu dem Pentasulfid die beständigeren. Dasselbe kann daher nur entstehen, wenn keine Keime der Komponenten vorhanden sind, doch sind diese Verhältnisse zweifellos einer Neubearbeitung vom Standpunkte der Gleichgewichtslehre bedürftig.

Molekularverbindungen von Sulfiden und Oxyden des Bariums sind nicht bekannt.

Bariumselenid BaSe wurde von Fabre ebenso wie CaSe dargestellt.

Bariumnitrid. Ba_3N_2, **Stickstoffbarium.**

Dasselbe wurde von Maquenne[196]) durch Erhitzen von Bariumamalgam im Stickstoffstrom auf helle Rotglut erhalten. Es bildet eine geschmolzene, kompakte Masse mit kristallinischem Bruch. Auf absoluten Alkohol wirkt es nicht zersetzend ein, jedoch auf Wasser und bildet Bariumhydroxyd und Ammoniak nach der Gleichung

$$Ba_3N_2 + 6H_2O = 3Ba(OH)_2 + 2NH_3.$$

Beim Erhitzen von Bariumnitrid mit Kohle im Stickstoffstrom erhielt Maquenne (l. c.) ein Gemenge von Bariumcyanid und -carbid. Kohlenoxyd wird bei Rotglut heftig absorbiert, nach der Gleichung

$$Ba_3N_2 + 2CO = 2BaO + Ba(CN)_2.$$

Die Bildungswärme des Bariumnitrids beträgt nach Guntz[197])

$$3Ba + N_2 \text{ (Gas)} = Ba_3N_2 \text{ (fest)} + 149400 \text{ cal.}$$

Nach Mentrel[195]) entsteht Bariumnitrid durch Erhitzen von Bariumamid über 650°.

Bariumamid, $Ba(NH_2)_2$, bildet sich nach Mentrel[198]) beim Überleiten von trockenem Ammoniak über metallisches Barium bei 280°. Es entsteht eine graue Flüssigkeit, die bei steigender Temperatur erst grün und dann rot wird. Bei 460° siedet sie unter Entwicklung von Wasserstoff und Stickstoff. Bei 650° geht sie in orangegelbes, festes Bariumnitrid Ba_3N_2 über. Bei der Abkühlung in einer Stickstoff- und Wasserstoffatmosphäre geht die umgekehrte Reaktion vor sich; es besteht immer ein Gleichgewicht gemäß der Gleichung

$$3Ba(NH_2)_2 = Ba_3N_2 + 4NH_3.$$

Bei steigender Temperatur verschiebt es sich von links nach rechts.

Oberhalb 28° reagieren nach Mentrel Barium und Ammoniak, wenigstens bei nicht zu hohen Temperaturen, nicht aufeinander. Unterhalb dieser Temperatur entsteht jedoch ein braunroter Körper, der bei weiterer Abkühlung auf —23° in eine blaue Flüssigkeit übergehen soll.

Die Zusammensetzung derselben soll $Ba(NH_3)_6$ sein, sie wird von Mentrel als Bariumammonium angesprochen. Sie ist unterhalb — 15° beständig, oberhalb geht sie in Bariumamid über. Sie fängt an der Luft Feuer, zersetzt lebhaft Wasser, absorbiert Sauerstoff unter Bildung von BaO_2, und NO_2 unter Bildung von $Ba(NO_2)_2$.

Leitet man Kohlenoxyd in seine Lösung in flüssigem Ammoniak, so entsteht Bariumcarbonyl $Ba(CO)_2$, ein gelber Körper.

Bariumphosphid, Ba_3P_2, wurde von Jaboin[199]) ebenso wie Ca_3P_2 durch Reduktion von Tribariumorthophosphat mit Kohle im elektrischen Ofen dargestellt. Seine Dichte beträgt 3,18. Durch Wasser wird es heftig zersetzt.

Bariumarsenid, Ba_3As_2, wurde schon von Soubeiran[200]) vermutet, aber erst von Lebeau[201]) durch Reduktion von Bariumarsenat mit Kohle im elektrischen Ofen dargestellt. Seine Dichte bei 15° beträgt 4,1. Seine Reaktionen sind denen des Calcium- und Strontiumarsenids analog, jedoch treten sie, entsprechend der größeren Positivität des Ba, viel leichter und heftiger ein als diese. So entzündet sich Ba_3As_2 im Sauerstoff schon bei 300° und verbrennt z. B. in flüssigem Brom mit blendendem Lichte.

Bariumcarbid, BaC_2. M.-G. = 161,4.

Bariumcarbid wurde zuerst von Maquenne[202]) durch Reduktion von $BaCO_3$ mit Magnesium, jedoch nicht in reinem Zustande, dargestellt. In

diesem wurde es erst von Moissan[203]) im elektrischen Ofen analog dem Calciumcarbid aus Bariumoxyd und Kohle erhalten.

Es ist von den Erdalkalicarbiden am leichtesten schmelzbar; sein spezifisches Gewicht beträgt bei 18° 3,75.

Seine Eigenschaften sind ganz analog denen des CaC_2, ebenso seine Reaktionen. Mit Wasser bildet es ebenfalls Acetylen.

Gegen atmosphärischen Stickstoff verhält sich Bariumcarbid anders als Calciumcarbid, indem es diesen zwar auch zu absorbieren vermag, jedoch nicht unter Bildung von Cyanamid, sondern von Cyanid nach der Gleichung $BaC_2 + N_2 = Ba(CN)_2$.[204])

Da jedoch auch das Cyanamid einer einfachen praktischen Verwertung zur Nutzbarmachung des Stickstoffs fähig ist (s. d.), so wird die technische Verwendung des Bariumcarbids wohl gegen die des Calciumcarbids auch bei dieser Reaktion zurückstehen.

Bariumsilicid, $BaSi_2$, ist ebenso wie $CaSi_2$ (siehe dieses) von Bradley dargestellt worden. Es bildet mit verdünnten Säuren kein Silicoacetylen.

Bariumborid, BaB_6, entsteht wie CaB_6 durch Reduktion von Bariumborat mit Kohle im elektrischen Ofen (Moissan und William[205])). Es bildet kleine regelmäßige Kristalle vom spezifischen Gewicht 4,36.

Bariumhypochlorit ist in reinem Zustande nicht bekannt. Doch entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf kristallisiertes Bariumhydroxyd ein dem Chlorkalk ähnliches, sehr leicht zersetzliches Produkt, das wohl jedenfalls Bariumhypochlorit enthält und sich allmählich in Bariumchlorat und -chlorid umwandelt (Grouvelle[205a]), Göpner[206]), Konigel-Weisberg[207])). Wasserfreier Baryt kann dagegen kein Chlor binden.

Bariumchlorit, $Ba(ClO_2)_2$, entsteht nach Millon[208]) beim Einleiten von Chlorsäure- oder Unterchlorigsäureanhydrid in Barytwasser. Es ist in Wasser leicht löslich und sehr unbeständig, da es sich leicht in Chlorat und Chlorid umwandelt. Bei 230° zersetzt es sich in Chlorat und Chlorid.

Bariumchlorat, $Ba(ClO_3)_2$; M.-G. = 304,3, kann ebenso wie $Ca(ClO_3)_2$ durch Einleiten von Cl in Barytwasser oder durch dessen Neutralisation mit Chlorsäure hergestellt werden. Ferner kann man zu seiner Darstellung seine Schwerlöslichkeit in Alkohol benutzen, indem man Ammoniumchlorat mit Bariumcarbonat in Alkohol kocht. Da Ammoniumchlorat in diesem löslich ist, fällt ziemlich reines Bariumchlorat aus. Das Ammoniumchlorat kann man aus Kaliumchlorat und weinsaurem oder schwefelsaurem Ammonium darstellen. Da Kaliumsulfat und -tartrat in Alkohol schwer löslich sind, so erhält man bei Behandeln dieses Gemisches eine Lösung von chlorsaurem Ammonium (Tompson[209])). Brandau[210]) verwendet auf ähnliche Weise hergestelltes Aluminiumchlorat und zersetzt dies mit Bariumhydroxyd. Nach dem Abfiltrieren der Tonerde gibt die Lösung beim Einengen wasserhelle, monokline Säulen von Bariumchlorat mit 1 Mol Kristallwasser (Rammelsberg[211]), Kopp[212])). Wächter[213]) will rhombische Kristalle erhalten haben. Ihr spezifisches Gewicht beträgt nach Bödeker[214]) 2,988, nach Schröder[215]) 3,179 ($H_2O_{4^\circ} = 1$). Die Zersetzung des entwässerten Salzes beginnt bei 300—310°. Ihre Geschwindigkeit ist zuerst gering, wächst dann bis zu einem Maximum und wird schließlich nach einer Abgabe von ca. 11 Proz. O_2 gleich Null. Dieselbe Erscheinung zeigt sich bei höherer Temperatur; natürlich ist hier jedoch die absolute Geschwindigkeit größer. Der Rückstand besteht aus Perchlorat und Chlorid und geringen Spuren von Oxyd.

Ob dieses auch bei völliger Abwesenheit von Feuchtigkeit auftritt, ist nicht bekannt. Es ist möglich, daß das entwickelte Chlor sekundär durch Oxydation des durch geringe Spuren von Wasser aus $BaCl_2$ gebildeten HCl entsteht. Die Zersetzung erfolgt daher im wesentlichen nach der Gleichung

$$2Ba(ClO_3)_2 = Ba(ClO_4)_2 + BaCl_2 + 2O_2$$ (Potilitzin[216]).

Die Bildungswärme des Bariumchlorats ($Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$) aus den Elementen beträgt nach Thomsen 177570 cal, seine Lösungswärme in 600 Mol H_2O — 11240 cal.

Die Löslichkeit in Wasser ist von Kremers[217]) und Étard[218]) bestimmt worden. Nach ersterem lösen 100 Teile H_2O

bei 0°	22,8 Teile $Ba(ClO_3)_2$	60°	77,5 Teile $Ba(ClO_3)_2$
20°	37,0 „	80°	98,0 „
40°	52,1 „	100°	126,4 „

Nach Étard ist die Löslichkeit (g $Ba(ClO_3)_2$ in 100 g Lösung) zwischen 0 und 100° darstellbar durch die Gleichung

$$y = 19 + 0{,}382\ t.$$

Die Dampfdruckerniedrigung beträgt nach Tammann[219]) bei 100° in mm Hg

Mol i. L.	0,5	1.	2.	3.
$p-p^1$	15,8	33,3	70,5	108,2.

Das Refraktionsäquivalent von $Ba(ClO_3)_2$-Lösungen für die A-Linie RA ist nach Gladstone[220]), nach der n—1-Formel berechnet

% $Ba(ClO_3)_2$	R_t
22,70	54,09
23,75	52,72.

In Alkohol ist $Ba(ClO_3)_2$ nur schwer löslich.

Trockenes $Ba(ClO_3)_2$ verpufft mit Knall, wenn es mit leicht brennbaren Stoffen, z. B. Schwefel, vermischt ist. In der Feuerwerkerei wird es zur Herstellung von Grünfeuer verwendet.

Bariumperchlorat $Ba(ClO_4)_2$, M.-G. = 336,3, entsteht aus Bariumhydroxyd und Überchlorsäure, aus Barytwasser und überchlorsaurem Zink (gewonnen aus Zinkcarbonat, Kieselfluorwasserstoffsäure und Kaliumperchlorat) (Henry[221])), ferner durch Glühen von Bariumchlorat, allerdings nur im Gemisch mit Chlorid.

Aus Lösungen scheidet es sich mit 3 Mol. Kristallwasser ab (Potilitzin[222])). Es ist isomorph mit Lithiumperchlorat und wie dieses hexagonal (Wyrouboff[223])). 2 Mol H_2O werden schon bei Zimmertemperatur beim Stehen über konzentrierter Schwefelsäure abgegeben, das dritte jedoch erst gegen 100°.

Das Monohydrat hat also einen sehr geringen Dampfdruck. Das Trihydrat ist nur hygroskopisch, wenn es geringe Spuren freier Überchlorsäure enthält (Potilitzin). Es schmilzt nach Carnelley und O'Shea[223a]) bei 505°, jedoch nicht ohne Zersetzung, die schon bei 460° eintritt. Der Rückstand enthält neben $BaCl_2$ auch geringe Spuren von BaO (cf. die Zersetzung von $Ba(ClO_3)_2$).

Bariumhypobromit ist in festem Zustande nicht bekannt. Eine Lösung desselben entsteht wahrscheinlich beim Lösen von Brom in Baryt-

wasser. Dieselbe wird von Knop[224]) zur Bestimmung des Stickstoffs in Ammoniak empfohlen.

Bariumbromat, $Ba(BrO_3)_2$; M.-G. = 393,0, fällt, seiner Schwerlöslichkeit wegen, beim Vermischen von Brom mit Barytwasser aus. Am besten stellt man es nach Rammelsberg[225]) dar durch Auflösen von trockenem essigsaurem Barium in einer konzentrierten siedenden Lösung von bromsaurem Kalium. Beim Abkühlen scheiden sich vierseitige Säulen ab; diese enthalten 1 Mol Kristallwasser, sehr fest gebunden, da sie es erst bei hoher Temperatur abgeben. Ihr spezifisches Gewicht beträgt 3,82. Beim Erhitzen auf 260—265° beginnt die Zersetzung. Bei 300° zerfällt das Salz unter Knistern in ein weißes Pulver und es entwickelt sich Brom. Für die Zersetzungsgeschwindigkeit fand Potilitzin[226]) zwei deutliche Maxima. Hieraus schließt er die Existenz zweier isomerer Perbromate. Die für diese angenommenen Formeln

$$BaO_2(\overset{V}{Br}O_3)_2 \text{ und } Ba(\overset{VII}{Br}O_4)_2$$

dürfen jedoch als eine wenig begründete Spekulation bezeichnet werden.

Bariumperbromat, $Ba(BrO_4)_2$, entsteht, wie angegeben, bei der Zersetzung des bromsauren Salzes, ferner kristallinisch aus einer alkoholischen $BaCl_2$-Lösung bei Versetzen mit KJO_4 (Muir[227])) und amorph aus $BaCl_2$ und überschüssiger $HBrO_4$ (Kämmerer[228])).

Bariumjodat, $Ba(JO_3)_2$; M.-G. = 987,1, entsteht ebenso wie $Sr(JO_3)_2$ (s. d.); es ist jedoch nach Millon[229]) zu beachten, daß die Lösung von Jodsäure und $BaCl_2$ gekocht werden muß, da der Niederschlag sonst $Ba(OH)_2$ enthält.

Die 1 Mol Kristallwasser enthaltenden Kristalle sind monoklin und mit chlorsaurem und bromsaurem Barium isomorph. Die Löslichkeit in Wasser ist gering, die Bestimmungen von Gay-Lussac, Rammelsberg und Kremers differieren nicht unbeträchtlich; bei 100° löst sich ein Teil des Salzes etwa in 650 Teilen Wasser, in der Kälte ist die Löslichkeit bedeutend geringer. In Säuren ist die Löslichkeit größer.

Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Abgabe von Sauerstoff und Jod; es bleibt nach Rammelsberg[230]) ein Körper zurück, der die Zusammensetzung $Ba_5J_2O_{12}$ hat. Dieser gibt im Wasser kein $Ba(OH)_2$ ab, entwickelt aus HCl kein Cl und gibt, in verd. HNO_3 gelöst, ohne Sauerstoffentwicklung die Reaktion der jodsauren Salze. Rammelsberg schreibt ihm daher nicht die Formel

$$Ba(JO_4)_2 \cdot 4BaO, \text{ sondern } BaJ_2 \cdot 4BaO_3$$

zu. Von Kaliumsulfat wird es vollständig zersetzt, verdünnte Schwefelsäure fällt das Ba und macht aus ihm Jodsäure frei.

Bariumperjodate. Das neutrale Salz $Ba(JO_4)_2$ ist nicht bekannt, sondern nur eine Reihe basischer Salze. Beim Glühen von Jodat entsteht, wie angegeben, ein Salz von der Formel $Ba_5J_2O_{12}$, desgleichen beim Erhitzen von BaJ_2 mit BaO_2, beim Überleiten von überhitztem Dampf über Baryt und beim Erhitzen von BaJ_2 im Luftstrom (Suguira und Croß[231])). Auf flüssigem Wege entstehen je nach der Art der Darstellung Salze von der Zusammensetzung

$$Ba(JO_4)_2 \cdot BaO \cdot 8H_2O, 2Ba(JO_4)_2 \cdot 3BaO \cdot 12H_2O \text{ oder } 5H_2O,$$
$$3Ba(JO_4)_2 \cdot 2BaO \cdot 18H_2O \text{ (Rammelsberg, l. c.),}$$

deren Individualität aber wohl noch als fraglich zu gelten hat.

Bariumhydrosulfit, $Ba(SO_2)_2$, wurde ebenso wie $Ca(SO_2)_2$ von Moissan aus Bariumhydrid und Schwefeldioxyd dargestellt. Es ist in Wasser leicht löslich. Die Lösung hat stark reduzierende Eigenschaften.

Bariumsulfit, $BaSO_3$, wird analog dem $CaSO_3$ (s. d.) dargestellt. Es wurde in zwei verschiedenen Kristallformen erhalten, nämlich von Muspratt[232]) in Prismen, von Fourcroy und Vauquelin[233]) in Tetraedern. Sie enthielten wechselnde geringe Mengen von Wasser. In reinem Wasser wie in Lösungen von Zucker ist es fast unlöslich (Weisberg[234])), dagegen leicht löslich in allen Säuren, auch in schwefliger Säure. Beim Erhitzen der Lösung unter Luftabschluß zersetzt sich diese unter Bildung von Sulfat und einem Polythionat (St. Pierre[235])). Das trockene Salz zersetzt sich ebenso wie $CaSO_3$ und $SrSO_3$ in Sulfid und Sulfat. Durch Wasserstoffsuperoxyd wird es quantitativ zu Sulfat oxydiert (Claassen und Bauer[236])).

Bariumthiosulfat, BaS_2O_3, entsteht bei der langsamen Oxydation von Bariumsulfid an der Luft. Rein dargestellt wird es aus Natriumthiosulfat und Bariumchlorid (Forster[237]), Musnianski[238])). Das so gewonnene Salz wird als Urtitersubstanz für die Jodometrie empfohlen. Nach Brodie[239]) entsteht es neben $BaCO_3$ beim Verreiben von Bariumsuperoxyd mit Schwefelkohlenstoff und Wasser. Es kristallisiert nach Rose[240]) und Letts[241]) in Nadeln mit 1 Mol H_2O, das erst bei 170° entweichen soll. Beim weiteren Erhitzen zersetzt es sich in BaS, S, $BaSO_4$.

In Wasser ist es ziemlich schwer löslich und wird durch Alkohol ausgefällt.

Bariumsulfat, $BaSO_4$. M.-G. = 233,5.

Das Bariumsulfat kommt in der Natur als Schwerspat vor. Es ist die am längsten bekannte Bariumverbindung, die ihres hohen Gewichts wegen dem Metall den Namen gegeben hat (*βαρύς* schwer).

Künstlich erhält man Bariumsulfat auf trockenem Wege aus Bariumoxyd und Schwefelsäureanhydrid oder Schwefelsäure, doch nur, wenn geringe Feuchtigkeitsspuren vorhanden sind (Kuhlmann[242])), ferner aus Bariumsuperoxyd und Schwefeldioxyd unter Wärme- und Feuererscheinung (Wöhler[243])).

Nach Kuhlmann (l. c.) verhindert Äther, Methyl- und Äthylalkohol die Reaktion von Bariumoxyd und selbst wässriger Schwefelsäure.

Auf nassem Wege entsteht $BaSO_4$ aus allen Lösungen, in denen $Ba^{\cdot\cdot}$- und SO_4''-Ionen zusammentreffen, und zwar in amorpher oder feinkristallinischer Form, ferner durch Oxydation von BaS mit Salpetersäure.

De Schulten[244]) erhielt in maximo 0,5 mm lange Kristalle durch sehr langsames Fällen sehr verdünnter Lösungen, Sénarmont[245]) empfiehlt sehr langes Erhitzen der frisch gefällten Kristalle in Lösungen von HCl oder $NaHCO_3$ auf 250° im geschlossenen Glasrohr.

Der natürliche Schwerspat bildet rhombische Kristalle vom maximalen spezifischen Gewicht 4,487 (Schröder[246])). Eine Beimengung des isomorphen Strontiumsulfats verringert die Dichte.

Das spezifische Gewicht des gefällten $BaSO_4$ beträgt nach de Schulten (l. c.) bei 18° 4,499.

Schwerspat zeigt nach Curie[247]) ein geringes eigenes elektrisches Leitvermögen. Die Abhängigkeit seiner Brechungsindices (n) von der Temperatur ist von Dafet[248]) bestimmt worden, und zwar ist die Größe

$$\frac{1}{n-1} \cdot \frac{dn}{dt}$$

für alle drei n ziemlich gleich 0,00004.

Beim Erhitzen zersetzt sich Bariumsulfat erst bei sehr hoher Temperatur[249]), der Dissoziationsdruck des freien Schwefeltrioxyds ist also jedenfalls geringer als im Calcium- und Strontiumsulfat.

Im elektrischen Lichtbogen verflüchtigt es sich scheinbar unzersetzt.[250]) Wasserstoff, Kohle und Kohlenoxyd reduzieren es bei hohen Temperaturen zu Bariumsulfid, selbst bei Weißglut (Berthier[251])), ähnlich wirkt Eisen und Zink (d'Heureuse[252])). Durch andauerndes Behandeln mit HCl wird alle Schwefelsäure ausgetrieben (wahrscheinlich unterstützt durch mechanische Fortführung) und es bleibt $BaCl_2$ zurück.[253])

Beim Glühen mit Chlorammonium und Chlorcalcium tritt teilweise Umsetzung ein (Rose[254]), ebenso beim Zusammenschmelzen mit Alkalicarbonaten. Bei reichlichem Überschuß der letzteren (8—9 Mol auf 1 Mol $BaSO_4$) ist die Umsetzung praktisch vollständig, eine Tatsache, deren man sich ja in der analytischen Chemie bedient.

(Privatmitteilung von W. Meyerhoffer): Bezüglich des K_2CO_3 hat Meyerhoffer (Z. phys. Chem. **38**, 310, 1901) nachgewiesen, daß $BaCO_3 + K_2SO_4$ das stabile reziproke Salzpaar ist, $BaSO_4 + K_2CO_3$ wird daher beim Schmelzen in das erstere verwandelt. Der große Überschuß von K_2CO_3, den H. Rose anwandte, ist aus analytischen Gründen nötig, nämlich damit beim Auswaschen der Schmelze sich kein $BaSO_4$ zurückbildet. Im übrigen würde ein kleinerer Überschuß von K_2CO_3 genügen, um $BaCO_3 + K_2SO_4$ (+ etwas K_2CO_3) zu erzeugen, da $BaCO_3 + K_2SO_4$ beim Schmelzen nur sehr wenig abscheidet — etwa 5 % des vorhandenen Ba. W. M.

Bei Anwendung ungefähr äquivalenter Mengen stellt sich in der Schmelze ein Gleichgewicht zwischen $BaCO_3$, $BaSO_4$, Na_2SO_4, Na_2CO_3 ein, das bis jetzt noch nicht untersucht ist. Aus allen Angaben ist zu schließen, daß die Umsetzung in der Schmelze durch die Massenwirkung der Bestandteile geregelt wird. Man muß daher auch annehmen, daß die Schmelze homogen ist, d. h. daß ihre geschmolzenen Bestandteile sich gegenseitig lösen und mischen. Alle älteren Bestimmungen[255]) geben nur die Zusammensetzung der erkalteten Schmelze an, die von der der flüssigen wahrscheinlich erheblich abweicht.

Die Reaktion

$$BaCO_3 + Na_2SO_4 \rightleftarrows BaSO_4 + Na_2CO_3$$

geht auch zwischen den festen Salzen vor sich, jedoch unter gewöhnlichen Umständen mit unmeßbar kleiner Geschwindigkeit. Spring[256]) gelang es, sie durch Anwendung von Druck (6000 Atmosphären) zu beschleunigen. Nach wiederholten Kompressionen ging die Umsetzung immer weiter und schritt selbst nach Aufhebung des Druckes noch fort, da sich offenbar durch den Druck eine feste Lösung gebildet hatte. Die Umsetzung wurde jedoch nie vollständig, sondern machte bei einem Gleichgewicht von ungefähr 80 Proz. $BaSO_4$ und 20 Proz. $BaCO_3$ Halt, das unabhängig von der Richtung der Reaktion und der Art der Ausgangsstoffe war. Eine Temperaturerhöhung auf 120° und 160° schien die Reaktionsgeschwindigkeit merkwürdigerweise zu verringern.

Auch durch Lösungen von Alkalicarbonaten wird Bariumsulfat zum Teil in Bariumcarbonat verwandelt. Diese Reaktion ist von Dulong[256a]), Rose[257]), Reinsch[258]) und Guldberg und Waage[259]) untersucht und von letzteren zur Begründung des Massenwirkungsgesetzes benutzt worden. Nach diesem muß bei der Reaktion $BaSO_4 + K_2CO_3 \rightleftarrows BaCO_3 + K_2SO_4$

nach Erreichung des Gleichgewichts in Gegenwart von festem $BaSO_4$ und $BaCO_3$ das Verhältnis

$$\frac{C_{K_2CO_3}}{C_{K_2SO_4}}$$

in der Lösung konstant sein. Ist a die Menge des ursprünglich angewendeten K_2CO_3 (in Äquivalenten), b die entsprechende Menge K_2SO_4 und x das gebildete $BaCO_3$, so erhielten sie bei 100^0

a	b	$\frac{a-x}{b+x}$
3,5	0	3,9
1	0	4,7
2	0,25	4,0
2	0,50	4,0.

Die Übereinstimmung ist nicht sehr gut, weil die Reaktionsgleichung ohne Berücksichtigung der elektrolytischen Dissoziation aufgestellt wurde. Es gilt dann nämlich die Gleichung

$$BaSO_4 + CO_3'' \rightleftarrows BaCO_3 + SO_4''$$

und demgemäß

$$\frac{C_{CO_3''}}{C_{SO_4''}} = \text{konst.},$$

d. h. das Verhältnis der Carbonat- und Sulfat-Ionen, nicht das der ganzen Molekeln, muß konstant sein.

(Privatmitteilung von Meyerhoffer): Eine Wiederholung dieser Versuche von Guldberg und Waage ergab denn auch, daß die von diesen Autoren angenommene Konstanz von $\frac{C_{K_2CO_3}}{C_{K_2SO_4}}$ in Wirklichkeit nicht besteht, da Quotient vielmehr von der C_{K_2} abhängig ist, derart, daß mit steigender K_2-Konzentration der Quotient abnimmt. Bezeichnet man mit ΣK_2 die Mole von $K_2CO_3 + K_2SO_4$ in 1000 Mol H_2O, so gelten hier bei resp. 25^0, 80^0 und 100^0:

	25^0		80^0		100^0
ΣK_2	$\frac{C_{K_2CO_3}}{C_{K_2SO_4}}$	ΣK_2	$\frac{C_{K_2CO_3}}{C_{K_2SO_4}}$	ΣK_2	$\frac{C_{K_2CO_3}}{C_{K_2SO_4}}$
4,00	21	4,00	5,1	4,0	3,7
11,11	15	8,30	4,4	7,30	3,1
32,32	9,03	34,96	9,75	35,65	1,82

Bei den untersten 3 Versuchen ist bereits Sättigung an K_2SO_4 eingetreten, die Bodenkörper sind demnach $BaCO_3 + BaSO_4 + K_2SO_4$. Daraus folgt weiter, daß auch bei diesen Temperaturen $BaCO_3 + K_2SO_4$ das stabile System ist. Von der zweiten Triade $BaCO_3 + K_2SO_4 + K_2CO_3$ ist die Löslichkeit bloß bei 25^0 untersucht worden. Sie beträgt in 1000 Molen H_2O 147,8 Mole K_2CO_3 und 0,05 Mole K_2SO_4. W. M.

Auch A. Mikolajczak[259a]) hat zeitlich nach, aber unabhängig von Guldberg und Waage diese Reaktion studiert und im Anschluß an Berthollet die richtigen Schlüsse daraus gezogen.

Die Bildungswärme des Bariumsulfats aus den Elementen beträgt nach J. Thomsen 338070 cal, aus Bariumoxyd und Schwefelsäureanhydrid 110590 cal.

Die Löslichkeit des $BaSO_4$ in Wasser ist außerordentlich gering. Sie beträgt nach einer älteren Angabe von Fresenius[260]) 2,5 mg in einem Liter. Später gaben Fresenius und Hintz[261]) an, daß die Löslichkeit größer sei und ca. 10 mg betrüge. Doch ist diese Angabe, wie Küster[262]) gezeigt hat, unrichtig und beruht auf einer falschen Bestimmungsmethode. Fresenius uud Hintz bestimmten nämlich, wie viel $BaSO_4$ eine Lösung enthalten könnte, ohne freiwillig einen Niederschlag auszuscheiden; sie bestimmten daher nicht die Löslichkeit, d. h. die Konzentration, bei der die Lösung im Gleichgewicht mit dem festen Salz steht, sondern den erreichbaren Grad der Übersättigung. Küster berechnete die Löslichkeit aus der Leitfähigkeit der gesättigten Lösung bei 18,3° zu 2,35 mg im Liter.

Nach derselben Methode fand Holleman[263]) bei 18,4° 2,33 mg und bei 37,7° 3,12 mg, Kohlrausch[264]) 2,3 g bei 18°.

Alle diese Bestimmungen sind nach den Messungen von Hulett[265]) an ziemlich grobkörnigem Material ausgeführt, da man durch feineres Zermahlen und Vergrößerung der Oberfläche eine größere Löslichkeit erhält. Ist die Teilchengröße nicht kleiner als 1,8 μ (1 μ = 0,001 mm), so erhält man den von den oben genannten Autoren erhaltenen Wert von 2,29 mg bei 25°, bei Anwendung ganz fein gemahlenen Materials jedoch als Maximum 4,15 mg.

Diese Werte gelten für gefälltes Bariumsulfat; mit natürlichem Schwerspat erhält man höhere Werte, nämlich 2,38 mg und als Maximum 6,18 mg. Ähnliche Differenzen zwischen dem gefällten und natürlichen Salz hatten auch Kohlrausch und Rose beobachtet; möglicherweise beruhen sie auf Verunreinigungen des natürlichen Minerals.

Der Theorie entsprechend ist die Löslichkeit noch geringer in Lösungen von Ba-Salzen und -Sulfaten, dagegen größer bei Anwesenheit von nicht gleichionigen Neutralsalzen und stärkeren Säuren als Schwefelsäure, wie u. a. Fresenius und Hintz feststellten. Doch haben ihre Angaben aus den oben besprochenen Gründen nur qualitative Bedeutung, ebenso wie diejenigen von Fraps[266]), der die Zunahme der Löslichkeit in Lösungen von $AlCl_3$, $FeCl_3$ und $MgCl_2$ bestimmte; das letztere Salz erhöht die Löslichkeit bedeutend weniger als die beiden ersten, jedenfalls weil diese infolge starker Hydrolyse erheblich sauer sind.

Nach Ostwald und Banthisch[267]) ist die Löslichkeitszunahme bei 20° pro Liter in

n	HCl	HNO_3
0,2	0,017 mg	0,048 mg
0,5	0,055 „	0,084 „
1,0	0,088 „	0,106 „
2,0	0,130 „	0,137 „

Konzentrierte Lösungen wirken stärker lösend, besonders in der Wärme. Z. B. beträgt nach Haslam[268]) die Löslichkeit in siedender 40 prozentiger HBr (5 n) 250 mg im Liter, in siedender 40 prozentiger HJ (3 n) 165 mg. Nach Schultz[269]) sollen Säuren bei 100° mehr Bariumsulfat lösen als beim Sieden. In konzentrierter Schwefelsäure ist es leicht löslich, nämlich bis zu einem Gehalt von 10—12 Proz., was jedenfalls durch Bildung von Hydrosulfat zu erklären ist.

Beim Vermischen einer konzentrierten Bariumacetat- mit Aluminiumsulfatlösung erhielt Buchner[270]) keinen Niederschlag von $BaSO_4$, sondern eine dickliche, kleisterartige, durchscheinende Flüssigkeit, die ein klares Filtrat ergab. Dieses, sowie die ursprüngliche Lösung, schieden beim Verdünnen $BaSO_4$ aus. Buchner vermutet daher das Vorhandensein einer instabilen, kolloidalen, leichtlöslichen Modifikation des Bariumsulfats. Das Nichtausfallen des $BaSO_4$ wird aber vielleicht durch die Annahme erklärt, daß eine konzentrierte Aluminiumsulfatlösung hydrolytisch abgespaltene, kolloidal gelöste Tonerde enthält. Kolloidalen Lösungen (z. B. Gelatine, Eiweiß) kommt ja ganz allgemein die Fähigkeit zu, das Ausfallen schwerlöslicher Körper zu verhindern.[271])

Das elektrische Leitvermögen von gesättigten Bariumsulfatlösungen ist von Küster, Holleman, Hulett und Kohlrausch und Rose gemessen worden.

Nach letzteren beträgt es in reziproken Ohm

bei	0,80°	16,66°	18,85°	26,75°
$\varkappa \cdot 10^6$:	1,11	2,14	2,44	3,30.

Für natürlichen Schwerspat ergaben sich etwas höhere Werte.

Bariumsulfat wird seiner Schwerlöslichkeit wegen zur gewichtsanalytischen Bestimmung von Barium wie von Schwefelsäure benutzt. Die Fällung ist aber nicht vollständig in Gegenwart der oben aufgeführten Stoffe, die die Löslichkeit erhöhen, ebenso von freiem Cl und Br und Metaphosphorsäure (Erdmann[272]), Gutkowsky[273]), Scheerer[274])). Eine weitere Fehlerquelle ist die Fähigkeit des $BaSO_4$, gelöste Stoffe mit niederzureißen und auch an viel Waschwasser nicht vollständig abzugeben. Bei Gegenwart von Eisen wird Ferrisulfat mit gerissen, das beim Glühen SO_3 abgibt. Daher kann unter Umständen die Schwefelsäurebestimmung bei Gegenwart von Eisen einen um 7 Proz. zu niedrigen Wert ergeben. Schneider[275]) glaubt, daß sich eine feste Lösung des Eisensalzes im Bariumsulfat bildet und ein Verteilungsgleichgewicht zwischen festem Salz und Lösung eintritt. Richards[276]), Ostwald[277]) und Küster und Thiel[278]) nehmen die Bildung eines anionischen Komplexes an, dem letztere die Formel $[Fe(SO_4)_2'']$ erteilen.

Küster und Thiel beweisen ferner, daß die Bestimmung der Schwefelsäure auch bei Gegenwart von Eisen völlig richtige Werte ergibt, erstens wenn man für eine Beseitigung der Ferriionen während der Fällung Sorge trägt. Dies gelingt durch Ausfällen des Eisens durch Ammoniak und Auflösen des $Fe(OH)_3$ nach Fällung des $BaSO_4$, ferner durch den Zusatz von Oxalaten und Tartraten, welche die Bildung anionischer $Fe^{\cdots}$-Komplexe herbeiführen. Zweitens kann man die Bildung des anionischen Komplexes verhindern durch Fällung unter Abkühlen oder Einfließenlassen der heißen Sulfatlösung in $BaCl_2$-Lösung. Lunge[279]) schlägt zur Vermeidung von Fehlern das Ausfällen des Eisens durch Ammoniak und Trennung von der Lösung durch allerdings langwieriges Auswaschen vor.

Die Reduktion von Ferriionen zu Ferroionen verhindert das Ausfällen des Eisens nicht vollständig.

Nach Richards (l. c.) wird ebenso wie Eisen auch Chrom und Aluminium von $BaSO_4$ mitgerissen, auch Bariumchlorid, und zwar um so mehr, je konzentrierter die Lösung von Salzsäure ist.[280]) Auch H. E. Patton[280a]) hat die Adsorptionsfähigkeit von $BaSO_4$ für Metallsalze untersucht.

Die große Adsorptionsfähigkeit des Bariumsulfats erklärt wohl auch die von Vanino[281]) gemachte Beobachtung, daß gepulverter Schwerspat Kolloide aus ihren Lösungen sehr leicht ausfällt und daher als Reagens zur Unterscheidung kolloidaler und wirklicher Lösungen benutzt werden kann.

Von den Bariumsalzen der Polythionsäuren sind folgende dargestellt worden.

Bariumdithionat BaS_2O_6, aus dem Mangansalz durch Bariumhydroxyd oder -sulfit (Gay-Lussac und Welter[282]), Stas[283])). Es kristallisiert rhombisch mit 2 und monoklin mit 4 Mol H_2O (Heeren[284])).

Sein spezifisches Gewicht beträgt 3,142. Es ist leicht löslich in Wasser und zwar bei 18° in 4,04, bei 100° in 1,1 Teilen Wasser. Die gesättigte Lösung siedet bei 102°. In Alkohol ist es sehr schwer löslich.

Eine 10 prozentige Lösung verändert sich nicht beim Kochen, sondern zersetzt sich erst bei 155° in Schwefeldioxyd und Sulfat (Deregibus[285])). Durch Natriumamalgam wird es zu Sulfit reduziert (Otto[286])).

Bariumtrithionat, BaS_3O_6, entsteht durch Neutralisation von freier Trithionsäure mit Bariumhydroxyd als schwer lösliches, in Alkohol unlösliches Salz, ferner durch Einwirkung von Schwefelchlorür auf Bariumsulfit (Spring[287]), Keßler[288])). Es kristallisiert in glänzenden Blättchen mit 2 Mol H_2O. Die wässrige Lösung ist leicht zersetzlich.

Bariumtetrathionat, BaS_4O_6, wurde von Keßler[288]) durch Neutralisation von Tetrathionsäure mit Bariumhydroxyd und Fällung durch Alkohol dargestellt, ferner durch Oxydation des Thiosulfats mit Jod. Es kristallisiert in Tafeln mit 2 Mol H_2O, von denen eins im Vakuum entweicht (Plessy[289]), Fordos und Gélis[290])). Beim Erhitzen wird es zersetzt.

Bariumpentathionat, BaS_5O_6, entsteht ebenfalls aus Pentathionsäure und Bariumcarbonat nach Zusatz von Alkohol, ferner durch Einwirkung von Schwefelchlorür auf Bariumthiosulfat (Spring, l. c.). Es kristallisiert in tetragonalen Prismen mit 2 oder 3 Mol H_2O (Lewes[291])). Es ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Bei starkem Erhitzen entweicht Schwefel, Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff; es bleibt nur Bariumsulfat zurück. Die wässrige Lösung entwickelt beim Kochen Schwefeldioxyd; durch Chlor, unterchlorige Säure und Permanganat in stark saurer Lösung wird es quantitativ zu Sulfat und Schwefelsäure oxydiert, nicht aber durch Jod.

Alle diese Ba-Salze der vom Schwefel abgeleiteten Säuren unterscheiden sich vom Sulfat durch ihre relativ hohe Löslichkeit.

Bariumhyponitrit, $Ba(NO)_2$, wurde zuerst von Zorn[292]) durch Vermischen konzentrierter Lösungen von Natriumhyponitrit und Ba-Salzen erhalten. Ferner von Maquenne und Kirchner nach der bei $Ca(NO_3)_2$ beschriebenen Weise. Es kristallisiert wasserfrei, nach Maquenne mit wechselnden Mengen, nach Kirchner mit 4 Mol H_2O, die aber leicht abgegeben werden. Es löst sich in starken Säuren unter stürmischer Stickoxydulentwicklung, dagegen unzersetzt in verdünnter Essigsäure und kann aus dieser Lösung durch Ammoniak und Bariumhydroxyd wieder gewonnen werden.

Setzt man zu einer Suspension des Salzes in Wasser verdünnte Schwefelsäure, so löst es sich und die Lösung bleibt neutral, bis sie nicht mehr als ein Äquivalent H_2SO_4 auf ein Äquivalent Ba enthält (Zorn). Es muß daher ein leicht lösliches saures Salz ($2Ba(NO)_2 \cdot H_2SO_4$) entstanden sein, welches keine merkliche Menge Wasserstoffionen abspaltet. In festem Zustande ist dieses Salz nicht erhalten worden.

Bariumnitrososulfat, $BaSO_3(NO)_2$, wurde von Haga und Divers[293]) aus dem entsprechenden Na-Salz mit Bariumhydroxyd erhalten. Es ist in Wasser löslich und braust in Säuren unter Bildung von $BaSO_4$ auf.

Stickoxydschwefelsaures Barium wurde von Hantzsch[294]) als Doppelsalz mit dem entsprechenden K-Salze dargestellt. Es besitzt die Zusammensetzung $K_2Ba(SN_2O_5)_2$.

Bariumsalze der **Amido-** und **Imidoschwefelsäure** sind von Divers und seinen Mitarbeitern dargestellt worden (vergl. die entsprechenden Ca-Verbindungen).

Bariumnitrit, $Ba(NO_2)_2$, wurde zuerst durch schwaches Glühen von Bariumnitrat von Heß[295]) dargestellt, von Fritzsche[296]) durch Einleiten der beim Erwärmen von rauchender Salpetersäure entweichenden Dämpfe in Barytwasser, von Zorn[297]) durch Reduktion von Bariumnitratlösung mit schwammigem Blei beim Kochen, von Rammelsberg[298]) aus Silbernitrit und Bariumchlorid. Nach Arndt[299]) und Vogel[300]) ergibt nur die letzte Methode ein reines Präparat, wenn man die vom ausgeschiedenen AgCl abfiltrierte Lösung mit konzentriertem Alkohol fällt.

Matuschek[301]) erhielt es durch Umsetzung äquivalenter Mengen von $BaCl_2$ und $NaNO_2$ bei Gegenwart von wenig Wasser; doch geht diese Umsetzung nicht vollständig vor sich, da mit dem entsprechenden NaCl gleichzeitig $BaCl_2$ ausfällt. Nach Witt und Ludwig[302]) wird dieser Übelstand vermieden, wenn man die äquivalenten Salzmengen anstatt mit Wasser mit konzentrierter $NaNO_2$-Lösung behandelt. Hierdurch wird die Löslichkeit des Kochsalzes vermindert und die Umsetzung begünstigt. Von dem sehr leicht löslichen überschüssigen $NaNO_2$ wird das $Ba(NO_2)_2$ durch Kristallisation getrennt. Die von Meyerhoffer[303]) für diese Methode gegebene phasentheoretische Erklärung ist wohl nicht anwendbar, weil das Bariumnitrit bei der Umsetzung nicht als Bodenkörper auftritt, sondern in Lösung bleibt und erst durch nachträgliche Kristallisation erhalten wird.

Bariumnitrit kristallisiert nach Vogel hexagonal mit 1 Mol H_2O, doch enthält das Präparat häufig etwas weniger Wasser, 5—6 Proz. anstatt der berechneten 7,28 Proz.

Besonders schöne Kristalle erhält man, wenn man eine konzentrierte Lösung mit absolutem Alkohol überschichtet. Fock[304]) erhielt bei langsamem Verdunsten wasserfreie Kristalle.

Die Löslichkeit in 100 ccm Wasser beträgt nach Vogel

bei	g $Ba(NO_2)_2$	Dichte der gesättigten Lösung
0°	58	1,40
20°	63	1,45
25°	71	1,50
30°	82	1,52
35°	97	1,61

In Wasser-Alkoholgemischen beträgt die Löslichkeit in 100 ccm bei 20°

in 10 prozentigem Alkohol	49,30	g $Ba(NO_2)_2H_2O$
30 „	18,41	„
50 „	9,11	„
70 „	2,66	„
90 „	0,00	„

Die Dichte einer 15 prozentigen wässrigen Lösung ist bei 16° 1,1140.

Mit Kaliumnitrit kristallisiert es aus der gemeinsamen Lösung in feinen Nadeln von der Zusammensetzung $2KNO_2Ba(NO_2)_2$ aus.

Bariumnitrat, $Ba(NO_3)_2$. M.-G. = 261,5. Das salpetersaure Barium kommt in der Natur als Barytsalpeter vor. Dargestellt wird es durch Einwirkung von Salpetersäure auf Bariumhydroxyd oder -carbonat, auch -sulfid. Doch entstehen bei der letzteren Darstellungsweise infolge der reduzierenden Wirkung des entwickelten H_2S immer Spuren von Ammoniumnitrat. Ferner kann es auch, seiner geringen Löslichkeit wegen, im Gegensatz zu den anderen Erdalkalinitraten durch Vermischen einer konzentrierten $BaCl_2$-Lösung mit einem Alkalinitrat[305]) oder HNO_3 dargestellt werden.

Eigenschaften. Das wasserfreie Salz schmilzt nach Carnelley[306]) und Le Chatelier[307]) bei 593°. Gemenge mit $NaNO_3$ und KNO_3 haben natürlich einen geringeren Schmelzpunkt. In Gemisch mit letzterem liegt das Minimum bei 278,5°. Dies Eutektikum enthält[308]) 29,53 Proz. $Ba(NO_3)_2$. Beim Glühen zersetzt es sich in Ba_3O_4, O, N, N_2O_3 (Rivière[309]), Rammelsberg[310])). Welche Zersetzungsprodukte entstehen, hängt jedenfalls von der Glühtemperatur, der Abkühlungsgeschwindigkeit und dem Luftzutritt ab. Sein spezifisches Gewicht beträgt im Mittel aus verschiedenen Bestimmungen 3,23 (Clarke[311])). Das Salz kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur aus der gesättigten Lösung ohne Kristallwasser in klaren oder mattweißen Würfeloktaedern. Zwischen 0 und 12° erhielt Hirzel[312]) Kristalle mit 2 Mol Kristallwasser.

Die Bildungswärme des Bariumnitrats aus den Elementen beträgt nach Thomsen 226240 cal, die Lösungswärme in 460 Mol H_2O —9400 cal.

Im Wasser ist Bariumnitrat nicht sehr löslich.

Die Löslichkeit ist von Gay-Lussac[313]), Mulder[314]), Nordenskjöld[315]) und Étard[316]) bestimmt worden. Es lösen sich

	in 100 g H_2O	zu 100 g Lösung	
bei 0°	5,2 g $Ba(NO_3)_2$ (M.)	0,9°	4,3 g $Ba(NO_3)_2$ (É.)
10°	7,0 „	2,1°	4,9 „
20°	9,2 „	6°	5,6 „
30°	11,6 „	10°	6,4 „
40°	14,2 „	18°	7,7 „
50°	17,1 „	28,5°	9,7 „
60°	20,3 „	52°	14,9 „
70°	23,6 „	73°	19,4 „
80°	27,0 „	110°	27,4 „
90°	30,6 „	134°	32,5 „
100°	32,2 „	150°	34,9 „
		171°	38,3 „
		215°	45,8 „

Das spezifische Gewicht ist nach Gerlach[317]) bei 19,5°

g $Ba(NO_3)_2$ in 100 g H_2O:	1	2	3	4	5	6	7
s =	1,009	1,017	1,025	1,034	1,042	1,050	1,060

8	9	10
1,069	1,078	1,087

Die Löslichkeit des Bariumnitrats ist infolge Zurückdrängens der Disso-

ziation geringer als in reinem Wasser in Gegenwart eines gleichionigen Salzes, also eines Bariumsalzes oder Nitrats. Daher gelingt seine Darstellung durch Ausfällen von $BaCl_2$ mit konzentrierter HNO_3 (siehe oben). Étard[318]) hat die Löslichkeit des $Ba(NO_3)_2$ in der gesättigten Lösung von $BaCl_2$ bestimmt.

Er fand in 100 g Lösung

	$BaCl_2$	BaN_2O_6
bei — 7⁰	21,4 g $BaCl_2$	4,0 g BaN_2O_6
— 1⁰	23,0 „	4,0 „
+ 10⁰	24,7 „	6,1 „
+ 32⁰	26,6 „	7,7 „
+ 38⁰	26,7 „	7,8 „
+ 48⁰	28,1 „	8,0 „
+ 66⁰	28,0 „	10,0 „
+ 79⁰	30,3 „	11,2 „
+ 155⁰	32,5 „	23,1 „
+ 210⁰	32,5 „	31,9 „

Die Siedepunkte von $Ba(NO_3)_2$-Lösungen sind von Smits[319]) und Gerlach[320]) bestimmt worden.

Mol in 1000 H_2O	dt (Smits)	$\frac{dt}{m}$	i
0,0461	$+0,065^0$	1,410	2,71
0,0868	$+0,104^0$	1,210	2,33
0,4233	$+0,466^0$	1,101	2,12
0,8890	$+0,911^0$	1,025	1,92

g $Ba(NO_3)_2$ in 100 H_2O	t (Gerlach)
12,5	$100,5^0$
26,0	101^0
27,5	$101,1^0$

Für die Gefrierpunktserniedrigungen sehr verdünnter Lösungen liegen Präzisionsbestimmungen von Hausrath[321]) vor.

Mol in 1000 H_2O	dt	$\frac{dt}{m}$
0,000383	$-0,002140^0$	5,58
0,000763	$-0,004007^0$	5,34
0,001259	$-0,006654^0$	5,28
0,001733	$-0,009112^0$	5,26
0,002200	$-0,01150^0$	5,22
0,002681	$-0,01401^0$	5,22
0,003158	$-0,01628^0$	5,16
0,003646	$-0,01892^0$	5,19
0,004185	$-0,02131^0$	5,15
0,008552	$-0,04311^0$	5,05

Die Gefrierpunkte konzentrierter Lösungen sind von de Coppet[322]) bestimmt.

g $Ba(NO_3)_2$ in 100 H_2O	t
2,25	$-0,4^0$
4,5	$-0,7^0$

Die innere Reibung ist nach Wagner[323]) bei 25°

Mol im Liter	η	$s_{25°}$
1/2	1,0437	1,0518
1/4	1,0214	1,0259
1/8	1,0084	1,0130.

Die Abhängigkeit desselben von der Temperatur ist ebenfalls von Wagner[324]) bestimmt worden.

Das Aquivalentleitvermögen von $Ba(NO_3)_2$ ist bei 38° nach Kohlrausch und Grüneisen[324a])

gr Äqu. i. Liter	0,0001	0,0002	0,0005	0,001	0,002
λ	115,32	114,65	113,30	111,72	109,50
gr Äqu. i. Liter	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1
λ	105,29	100,96	95,66	86,81	78,94
gr Äqu. i. Liter	0,2	0,5			
λ	70,18	56,60			

Das Äquivalentleitvermögen bei 0° ist nach Kahlenberg[325])

v =	1	8	16	32	64	128	256	512	1024	2048
λ_0 =	41,9	45,6	50,4	55,2	59,3	62,6	64,9	66,7	67,9	68,0

Die Überführungszahl des Anions ist nach Noyes[326]) in 0,02-Lösung 0,5441, in 0,1-Lösung 0,5450, also unabhängig von der Konzentration; es sind also im Gegensatze zu $BaCl_2$ (cf. dieses), wie allgemein bei den Nitraten, keine komplexen Ionen in einigermaßen verdünnten Lösungen vorhanden.

Das Bariumnitrat wird in der Feuerwerkerei zur Herstellung von Grünfeuer verwendet, ferner in der Sprengstofftechnik als Ersatz für Kalisalpeter. Es dient außerdem zur Darstellung von reinem BaO.

Ein Doppelsalz mit KNO_3 ist von Walbridge[326a]) dargestellt worden.

Bariumhypophosphit, $Ba(H_2PO_2)_2$, entsteht ebenso wie das analoge Calciumsalz durch Zersetzung von Bariumphosphid mit Wasser oder Auflösung von Phosphor in einer Lösung von Bariumhydroxyd oder -Sulfid beim Kochen (Rose, Würtz).

Es kristallisiert mit 1 Mol H_2O in perlmutterglänzenden Nadeln oder in Prismen (Rammelsberg[327])), oder aus sauren Lösungen wasserfrei (Würtz). Die wasserhaltigen Kristalle geben das Mol Kristallwasser bei 100° leicht ab. Bei Luftabschluß erhitzt, färbt sich das wasserfreie Salz, vielleicht durch Auftreten von Phosphor, rötlich, und beim Glühen zersetzt es sich nach Rammelsberg in Bariumpyro- und -metaphosphat und selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff, der entweicht. Es findet also Zerfall einer mittleren Oxydationsstufe des Phosphors (Hypophosphit) in eine höhere (Phosphat) und eine niedere (Phosphorwasserstoff) statt (s. allgem. Bd.: Theorie d. Oxydations- und Reduktionsprozesse).

In Wasser ist es leicht löslich, und zwar in 3,5 Teilen kaltem und 3 Teilen warmem Wasser, und wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt.

Bariumhydrophosphit hat nach Kraut[328]) die Formel $BaHPO_3$, im Gegensatz zu älteren Angaben, die auf den Analysen von mit Phosphat verunreinigten Präparaten beruhten. Dargestellt wird es aus dem entsprechenden Ammoniumsalz und Bariumchlorid.

Es kristallisiert wasserfrei und gibt beim Glühen Wasserstoff und

Phosphor ab. In Wasser ist es schwer löslich, leicht in Ammoniumsalzlösungen. Beim Kochen in Wasser zerfällt es hydrolytisch in ein unlösliches basisches Salz und ein gelöst bleibendes saures (Dulong).

Bariumdihydrophosphit, $Ba(H_2PO_3)_2$, entsteht beim Behandeln des vorigen Salzes mit phosphoriger Säure nach Eindunsten im Vakuum oder über Schwefelsäure (Rose[329]), ferner beim Neutralisieren von phosphoriger Säure mit einer ungenügenden Menge Bariumhydroxyd und der unvollständigen Zersetzung des neutralen Salzes mit Schwefelsäure (Würtz[330]).

Rammelsberg[331]) hat ferner saure Salze von der Zusammensetzung

$$2(BaHPO_3)H_3PO_3 \cdot 8H_2O \text{ und } 2(BaHPO_3)_2 \cdot 3(H_3PO_4)2H_2O$$

dargestellt.

Beim Glühen aller dieser Salze entweicht zunächst Wasser, dann Wasserstoff und Phosphor-Wasserstoff, während ein Gemenge von Pyro- und Metaphosphaten zurückbleibt.

Bariumhypophosphat, $BaPO_3$, wurde von Salzer[332]) durch Fällen des entsprechenden Natriumsalzes mit Bariumchlorid in wasserfreiem Zustande erhalten. Es ist in Wasser und schwachen Säuren schwer löslich, löslich in Salzsäure und Unterphosphorsäure. Die wässrige Lösung wird durch den Sauerstoff der Luft nicht oxydiert.

Saures Bariumhypophosphat, $Ba(HPO_3)_2$, wurde von Salzer aus der Lösung des neutralen Salzes in Unterphosphorsäure erhalten, ferner ebenfalls aus dem entsprechenden Na-Salze und $BaCl_2$. Joly[333]) stellte es durch Behandeln der Oxydationsprodukte von Phosphor an der Luft mit dem vierten Teil der zur Neutralisation erforderlichen Menge Bariumcarbonat dar.

Das Salz entsteht zuerst gelatinös, geht aber bald, besonders beim Erwärmen, in den kristallinischen Zustand über. Es bildet monosymmetrische Kristalle mit 2 Mol H_2O, die beim Kochen mit Wasser sich in neutrales Salz und Säure umwandeln. Ob das Salz auch bei gewöhnlicher Temperatur instabil ist, bedarf noch der Untersuchung.

Aus verdünnter HNO_3 läßt es sich leicht umkristallisieren. Beim Glühen entsteht Metaphosphat.

Bariumorthophosphat.

Es sind wie beim Calcium alle drei möglichen Salze wohl bekannt, nämlich

1. das Bariumdihydroorthophosphat, $Ba(H_2PO_4)_2$,
2. das Bariummonohydroorthophosphat, $BaHPO_4$,
3. das Bariumanhydroorthophosphat, $Ba_3(PO_4)_2$.

Über ihre Löslichkeit in Wasser und Säuren gilt dasselbe wie für die entsprechenden Calcium- und Strontiumverbindungen (s. d.). Ebenso wie diese zerfallen sie mit Wasser in einen sauren und einen basischen Bestandteil, z. B. das primäre Salz in sekundäres, welches seiner Schwerlöslichkeit wegen ausfällt, und freie Phosphorsäure. Der Betrag dieser Spaltung ist von Joly[334]) bei 15° untersucht worden, der eine gewogene Menge Bariumdihydrophosphat in 100 ccm Wasser auflöste, von dem sich ausscheidenden sekundären Salz abfiltrierte und in der Lösung sowohl das Barium wie die Phosphorsäure analysierte. Diese Größen waren einander nicht äquivalent.

g $Ba(H_2PO_4)_2$ in 100 g H_2O	in der Lösung g BaO	g P_2O_5	Mol im Liter BaO	P_2O_5	$\frac{Mol\ P_2O_5}{Mol\ BaO}$
0,96	0,395	0,39	0,0257	0,0275	1,07
2,83	1,05	1,10	0,0685	0,0775	1,13
5,53	1,40	1,84	0,0913	0,1296	1,42
10,28	2,33	3,28	0,152	0,231	1,52
20,22	3,86	6,13	0,252	0,432	1,71
30,30	5,12	8,88	0,334	0,625	1,87
45,60	7,26	13,15	0,473	0,926	1,96
72,40	11,20	20,73	0,731	1,460	2,00

Dieselben Zahlen ergeben gleichzeitig die Löslichkeit des sekundären Bariumhydrophosphats in Phosphorsäure, da ja dieses Salz den Bodenkörper bildet.

Die Löslichkeit desselben in reinem Wasser ist nicht genau bekannt, weil alle älteren Angaben aus den beim Ca (cf. S. 147) angeführten Gründen nicht zuverlässig genug sind. So gibt Malaguti[335]) an, daß es sich in 10000 Teilen H_2O, Bischof[336]) in 20570 Teilen bei 20° löst. Es löst sich wegen der Schwäche der Phosphorsäure leichter in verdünnten Säuren, auch in Kohlensäure (Setschenow[337])) und schwefliger Säure (Gerland[338])), ferner in den Lösungen von Ammoniumsalzen, besonders bernsteinsaurem Ammonium, die nicht nur als ungleichionige Salze, sondern auch durch Komplexbildung und Erhöhung der Hydrolyse wirken. In konzentrierter HNO_3 (spez. Gew. 1,275) ist es schwer löslich.

Bariumanhydrophosphat ist in Wasser sehr schwer löslich.

Eigenschaften der einzelnen Salze und ihre Darstellung.

1. Bariumdihydrophosphat kristallisiert wasserfrei in triklinen, luftbeständigen Kristallen und sauren Bariumphosphatlösungen aus (Erlenmeyer[339])). Bei Rotglut spaltet sich Wasser ab.

2. Bariumhydrophosphat. Entsteht zuerst amorph, dann kristallinisch durch Ausfällen einer neutralen Bariumlösung mit Natriumhydrophosphat (Joly, l. c., Skey[340])).

Bariumanhydrophosphat entsteht beim Versetzen einer neutralen Ba-Lösung mit tertiären Alkaliphosphaten oder sekundären Alkaliphosphaten und Ammoniak. Es kristallisiert mit 1 Mol H_2O (Rammelsberg[341])).

Seine Bildungswärme ist wie die der anderen Salze aus der Neutralisationswärme von Berthelot[342]) und Joly[343]) bestimmt worden.

Bariumkaliumorthophosphat $BaKPO_4$ kristallisiert nach de Schulten[344]) in Würfeln mit 10 Mol H_2O. Es wird dargestellt beim Zusatz von Na_3PO_4 zu einer konzentrierten Lösung von Bariumhydroxyd und Kaliumsilicat. Zu seiner Bildung ist langsame Abkühlung notwendig.

Bariumnatriumorthophosphat, $BaNaPO_4$, ebenfalls im regulären System mit $18H_2O$. Es fällt an Stelle des Bariumanhydrophosphats aus, wenn die Lösung einen großen Überschuß von $Na^{\cdot}$-Ionen enthält (Villiers[345])). In kaltem Wasser ist es schwer löslich, durch heißes wird es hydrolysiert.

Bariumapatit, $3Ba_3(PO_4)_2 \cdot BaCl_2$, ein Doppelsalz mit $BaCl_2$, kommt in der Natur vor. Künstlich kann es nach Deville und Caron[346]) beim Zusammenschmelzen von $Ba_3(PO_4)_2$ und viel $BaCl_2$, nach Erlenmeyer[347]) beim Eindampfen einer salzsauren Lösung von $Ba_3(PO_4)_2$ und $BaCl_2$ dargestellt werden.

Die Bariumsalze der Pyro- und Metaphosphorsäure können ebenso wie die entsprechenden Ca- und Sr-Salze dargestellt werden, d. h. durch Ausfällen von Bariumchloridlösungen mit den betreffenden Natriumphosphaten.

Bariumpyrophosphat, $Ba_2P_2O_7$, ist nach Schwarzenberg[348]) ein weißes amorphes Pulver, in Wasser schwer, in Säuren leicht löslich. Aus diesen Lösungen kann es durch Alkalien oder Ammoniak nicht mehr gefällt werden. Sie enthalten daher keine Pyrophosphationen P_2O_7'''' (Birnbaum[349])). Beim Glühen im Wasserstoffstrom entwickelt sich Phosphorwasserstoff PH_3 (Struve[350])).

Eine Verbindung $Ba_3(PO_4)_2 + P_2O_5(Ba_3P_4O_{13})$, sogenanntes Bariumtetraphosphat, soll als weißes Kristallpulver von Fleitmann und Henneberg[351]) dargestellt worden sein.

Bariummetaphosphat, $Ba(PO_3)_2$, wurde außer nach dem oben angegebenen Fleitmannschen Verfahren von Maddrell[352]) durch Erhitzen von Bariumcarbonat mit Phosphorsäure dargestellt.

Polymere dieser Verbindung, Salze der Di-, Tri- und Hexametaphosphorsäure sind ebenfalls von Fleitmann und Henneberg (l. c.), ferner von Rose[353]), Graham[354]) und Lindbom[355]) dargestellt worden. Doch kommt den von diesen Autoren angegebenen Formeln, infolge der Unkenntnis des wahren Molekulargewichts fester Stoffe, keine Sicherheit zu.

Bariumarsenit, $BaHAsO_3$, kann durch Fällung von Bariumsalzen mit Natriumarsenit als weißes, in Wasser schwer lösliches Pulver erhalten werden.

Bariumarsenate.

Das neutrale Bariumanhydroorthoarsenat, $Ba_3(AsO_4)_2$, entsteht aus Barytwasser und Arsensäure oder aus Bariumchlorid und dem entsprechenden Natriumsalz (Field[356])).

Es ist sehr schwer in Wasser und Ammoniak, etwas leichter löslich in verdünnter Essigsäure und Ammoniumchloridlösungen.

Das sekundäre Salz $BaHAsO_4$ entsteht ebenfalls wie das entsprechende Ca-Salz (Kotschubey (l. c.), Salkowsky (l. c.), Schiefer[357])). Es kristallisiert mit 2 Mol H_2O, die bei 120° entweichen.

Das primäre Salz $Ba(H_2AsO_4)_2$ entsteht aus den sekundären und Arsensäuren.

Bariumsulfarsenite.

Ihre Lösungen entstehen beim Auflösen von Arsentrisulfid in Barytwasser. Nilson[358]) hat durch Abdunsten verschiedener Lösungen unter verschiedenen Bedingungen folgende Verbindungen erhalten:

1. $BaS \cdot As_2S_3 \cdot 2H_2O$, dunkelrotbraune glänzende Masse,
2. $BaS \cdot 6As_2S_3$, aus 1. durch mehrstündiges Erhitzen mit HCl, (?)
3. $2BaS \cdot As_2S_3 \cdot 5H_2O$, a) graugrün, b) indigoblau, entsteht aus a) bei längerem Stehen mit der Mutterlauge,
4. $2BaS \cdot As_2S_3 \cdot 3BaS \cdot As_2S_5 \cdot 8H_2O$ entsteht aus der Mutterlauge von 3. in sehr großen luftbeständigen monoklinen Prismen,
5. $2BaS \cdot As_2S_3 \cdot 14H_2O$,
6. $2BaS \cdot As_2S_3 \cdot 15H_2O$.

Eine physikalisch-chemische Untersuchung dieser sehr interessanten Körperklasse steht noch aus.

Ferner hat Nilson auch

Bariumsulfarsenat, $Ba_3(AsS_4)_2$ und

Bariumpyrosulfarsenat, $Ba_2As_2S_7$, dargestellt.

Bariummetaantimonit, $Ba(SbO_3)_2$, wird durch Fällung von Kalium-

antimonitlösung mit Chlorbarium erhalten. Aus der kalten Lösung soll der Niederschlag kristallinisch, aus der siedenden amorph entstehen (Heffter[359])).

Bariumcarbonat, $BaCO_3$. M.-G. = 197,4.

Bariumcarbonat kommt in der Natur als Witherit vor; den Namen erhielt es nach dem Forscher Withering, der im Jahre 1783 zuerst das natürliche Vorkommen in Schottland entdeckte.

Die Darstellung desselben ist völlig analog derjenigen des Strontiumcarbonats (siehe dieses), so daß sämtliche zur Darstellung des einen der beiden Salze geeignete Verfahren mutatis mutandis auch zur Herstellung des anderen dienen können.

Eigenschaften. Der natürliche Witherit kristallisiert im rhombischen System und ist mit Aragonit und Strontianit isomorph. Die von Rose[360]) und Bourgeois[361]) künstlich erhaltenen Kristalle zeigen dieselbe Kristallform. Das spezifische Gewicht des Witherits beträgt 4,377, das des gefällten amorphen Salzes 4,275 (Schröder[362])). Es schmilzt nach Le Chatelier[363]) bei 795°. Die Dissoziationstension des CO_2 nimmt erst bei sehr hohen Temperaturen bequem meßbare Werte an und ist erst bei starker Weißglut nahezu gleich 1 Atm., doch kann die CO_2-Abspaltung naturgemäß durch ständige Verminderung des CO_2-Partialdrucks infolge mechanischer Entfernung desselben auch schon bei tieferen Temperaturen vollständig gemacht werden (Abich[364]), Gay-Lussac und Thénard[365]), Rose[366])).

Mit den Lösungen von Alkalisulfaten reagiert $BaCO_3$ unter teilweiser Bildung von $BaSO_4$ und Alkalicarbonat. Wie weit diese Umsetzung geht, kann nach dem Massenwirkungsgesetz aus der Konzentration und dem Dissoziationsgrade der Alkalicarbonate und -Sulfate berechnet werden (cf. $BaSO_4$). Dasselbe gilt von der Umsetzung mit Alkalioxalaten. Auch mit festem Na_2CO_3 tritt dieselbe Reaktion ein, wenn sie durch hohen Druck eingeleitet wird (cf. $BaSO_4$). Beim Erhitzen mit Phosphor entsteht nach Dragendorff[367]) zum Teil phosphorsaures Barium, Kohle und eine im Wasser lösliche Substanz, deren Natur nicht festgestellt werden konnte.

Die Bildungswärme des Bariumcarbonats beträgt nach J. Thomsen aus den Elementen + 283 420 cal, aus BaO und CO_2 + 62 220 cal; sie ist also gemäß der festeren Bindung von CO_2 an BaO größer als die entsprechenden Größen des Ca und Sr.

Die Löslichkeit des $BaCO_3$ in Wasser ist sehr gering, jedoch größer als die von $CaCO_3$ und $SrCO_3$. Sie beträgt nach Bineau[368]) in 1000 g H_2O 21 mg, nach Fresenius[369]) jedoch bei 16—20° 71 mg, bei 100° nur 65 mg. Nach neueren Untersuchungen aus der Leitfähigkeit der gesättigten Lösungen beträgt sie

bei 8,8° 15,6 mg (Holleman[370])
bei 24,2° 26 „ „
bei 18° 24 „ (Kohlrausch u. Rose[371])).

Die Leitfähigkeit der gesättigten Lösungen beträgt in reziproken Ohm nach Kohlrausch[372])

bei 7,63° $16,24 \cdot 10^{-6}$
bei 17,60° 24,76 „

Gardner und Gerassimow[372a]) erhielten etwas höhere Werte als Kohlrausch und Rose. Nach diesen Autoren darf die Löslichkeit des

$BaCO_3$ nicht aus der Leitfähigkeit der gesättigten Lösung berechnet werden, weil dieses Salz als Verbindung einer starken Base mit einer schwachen Säure beträchtlich hydrolytisch gespaltenist. Um die wahre Leitfähigkeit des leicht hydrolysierten $BaCO_3$ zu erhalten, bestimmten sie daher die Leitfähigkeit von $BaCO_3$-Lösung in sehr verdünnter Natronlauge verschiedener Konzentration. Auf diese Weise verhinderten sie die Bildung undissoziierter Kohlensäure und erhielten durch Interpolation als Grenzwert für die Leitfähigkeit des $BaCO_3$ bei 18° den Wert $6{,}0 \cdot 10^{-6}$.

Die Löslichkeit von $BaCO_3$ wird erhöht durch alle Ammoniumsalze, ferner durch konzentrierte Lösungen von K_2CO_3, Na_2SO_4, $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $Ca(NO_3)_2$, $CaCl_2$, aber nicht durch $ZnCl_2$ (Karsten[373]) und besonders durch freie CO_2, aus den beim $CaCO_3$ entwickelten Gründen (Bodländer[374])). Die Löslichkeit in Lösungen, die CO_2 unter verschiedenem Partialdruck enthalten, beträgt nach Schlösing[375]) bei 16°

Partialdruck von CO_2 in Atmosphären	mg $BaCO_3$ im Liter	Milliäquivalente $^1/_2$ Ba im Liter
0,000504	118,6	1,204
0,000808	144,6	1,465
0,00333	233,1	2,362
0,01387	387,3	3,923
0,0282	503	5,094
0,0499	615,6	6,237
0,1417	916,4	9,286
0,2529	1139,6	11,55
0,4217	1361	13,79
0,5529	1512	15,32
0,7292	1664	16,86
0,982	1857	18,81

Die Lösungen sind als Lösungen von Bariumbicarbonat, $Ba(HCO_3)_2$, aufzufassen. Dieses Salz ist jedoch in festem Zustande nicht bekannt. Dagegen will Boussingault[376]) ein saures Salz von der Formel $2BaCO_3 \cdot CO_2$ erhalten haben.

Das Löslichkeitsprodukt des Bariumcarbonats beträgt nach der Berechnung von Bodländer[377]) $(Ba^{\cdot\cdot}) \cdot (CO_3'') = 1{,}7 \cdot 10^{-9}$.

Eine gesättigte Lösung, bezw. eine Aufschwemmung von Bariumcarbonat reagiert alkalisch, d. h. enthält freie Hydroxylionen, da $BaCO_3$ als Salz einer schwachen Säure und einer starken Base hydrolytisch gespalten ist. Diese geringe, aber konstante Alkalität des aufgeschwemmten Bariumcarbonats wird in der analytischen Chemie zur Ausfällung solcher Hydroxyde benutzt, welche im Überschuß starker Alkalien löslich sind, und zur Trennung von den Metallen, die zu ihrer Ausfällung als Hydroxyde stärkerer Hydroxylionenkonzentration bedürfen. So wird $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ durch $BaCO_3$ gefällt, während $Mn^{\cdot\cdot}$ und $Zn^{\cdot\cdot}$ in Lösung bleiben (cf. H. Rose[378]), Bauch[379])). Auf der alkalischen Reaktion beruht wohl auch das Verhalten gegen Chlor, dessen wässrige Lösung aufgeschlemmtes Bariumcarbonat unter Bildung von Chlorat und Chlorid zu lösen vermag (Bolley[380])). Bei der Elektrolyse eines Gemenges von festem $BaCO_3$ mit festem $BaCl_2$ wird der Kathode Kohlenstoff abgeschieden. (Haber und Tolloczko[93a]) cf. $BaCl_2$.)

Bariumsilicat kommt in verschiedenen Mineralien in der Natur vor, nämlich im Brewsterit $H_4SrBaAl_2Si_6O_{18}$, Harmotom $H_2K_2BaAl_2Si_5O_{18}$, Hyalophan $H_2BaAl_9Si_{16}O_{48}$, jedoch nicht in reinem Zustande. In diesem ist es zuerst von Pisani[381]) und Le Chatelier[382]) bei der monatelangen Einwirkung von Barytwasser auf Glas in orthorhombischen Prismen mit 6 Mol H_2O erhalten worden. Es entsteht ferner aus schmelzendem Bariumhydroxyd mit Kieselsäure (Bloxam[383]), Bourgeois[384]), Jordis und Kanter[385]) erhielten es ebenso wie die Ca-Verbindung beim Kochen von Barytwasser mit SiO_2, die mehr als 23 Proz. H_2O enthielt).

Nach diesem Verfahren entsteht das Monohydrat $BaSiO_3H_2O$. Seine Löslichkeit beträgt 1,5 g im Liter. Durch CO_2 wird die Lösung zersetzt.

Bariumsilicate, die mehr SiO_2 als der Formel $BaSiO_3$ entspricht, enthalten, entstehen in wechselnder Zusammensetzung beim Kochen von Barytwasser mit Kieselsäure, die weniger als 23 Proz. H_2O enthält, ferner beim andauernden Kochen von $BaSiO_3$ mit Wasser. Wieweit es sich dabei um Individuen oder vielmehr um Gemische oder feste Lösungen handelt, muß noch dahingestellt bleiben.

Bariumborate.

Bariummetaborat, $Ba(BO_2)_2$. Das Salz entsteht mit 2 Mol. Kristallwasser bei langsamer Abkühlung einer heißen Lösung von Borsäure in Barytwasser in vierseitigen Prismen (Atterberg[386])).

Diese Kristalle geben ihren Wassergehalt erst bei sehr hoher Temperatur ab. Berzelius erhielt dasselbe Salz, allerdings amorph, beim Fällen von $BaCl_2$-Lösung mit Kaliumborat. Das wasserfreie Salz wird durch Schmelzen von Chlorbarium mit Natriumborat erhalten (Benedikt[387])).

Beim Schmelzen von Borsäure mit Baryt erhielt Ditte[388]) sechsseitige Säulen, die wahrscheinlich die Zusammensetzung $Ba_2B_6O_{11} = 2BaO3B_2O_3$ haben, ferner die Verbindung $BaB_4O_7 = BaO2B_2O_3$. Guertler[388a]) bewies dagegen nach seinem beim Ca-Borat beschriebenen Verfahren die folgenden 4 Salze: 1. $3BaO \cdot B_2O_3$, 2. $2BaO \cdot B_2O_3$, 3. $BaO \cdot B_2O_3 = Ba(BO_2)_2$, 4. $BaO \cdot 2B_2O_3 = BaB_4O_7$ (Typus Borax).

Beim Vermischen der Lösungen von Bariumsalzen und Borax entstehen wie beim Calcium Niederschläge, deren Zusammensetzungen je nach den Umständen variieren. Sie sind in Wasser schwer, leichter in Ammoniumsalzlösungen löslich (Rose[390]), Tünnermann[391]), Laurent[392])).

Bariumformiat, $Ba(HCO_2)_2$, kristallisiert aus seinen Lösungen, die durch Vermischen der freien Säure und Base erhalten werden, in rhombischen Kristallen aus, die mit Calcium- und Strontiumformiat isomorph sind. Ihre Dichte beträgt 3,212 (Schröder[393])). Seine Löslichkeit ist von Plathan[394]) und Krasnicki[395]) bestimmt worden. Sie beträgt nach letzterem in 100 g H_2O:

bei	1°	22,5°	28°	54°	63,6°	76°
g $Ba(HCO_2)_2$:	27,8	30,6	34,3	38,0	39,4	40,0

Dagegen erhielt Stanley[395a])

t	0°	10°	35°	54,5°	73,6°	93,2°	100°
% $Ba(HCO_2)_2$	30,28	30,41	32,32	36,36	39,31	40,25	48,88

Die Gefrierpunktserniedrigungen sind nach Calame[396])

(Mol c in 1000 g H_2O)	dt^0	$i = \frac{dt}{c \cdot 1,86}$
0,512	2,230	2,34
0,253	1,135	2,46
0,125	0,605	2,60
0,063	0,315	2,69

Der Dissoziationszustand des Bariumformiats ist demnach sehr nahe gleich dem des Calciumformiats.

Das Refraktionsäquivalent für die A-Linie ist nach Kannonikow[397])

$$R\alpha = 41,13, \quad R_A = 39,58.$$

Bariumacetat, $Ba(C_2H_3O_2)_2$, kristallisiert aus seinen Lösungen bei 0° monoklin mit 3 Mol H_2O, oberhalb 10° mit 1 Mol H_2O in platten Säulen des triklinen Systems. Ihre Dichte beträgt 2,19, die des wasserfreien Salzes 2,47 (Holzmann[398]), Schröder[399])).

Seine Lösungswärme in 800 Mol H_2O beträgt nach Thomsen[400]) — 1070 cal.

Seine Löslichkeit ist nach Krasnicki[401]) in 100 g H_2O:

bei	0,8°	10°	27,5°	49,5°	65,5°	80°
g $Ba(C_2H_3O_2)_2$:	58,5	64,1	73,0	77,3	77,8	75,9

Ganz abweichende jedenfalls bessere Zahlen erhielten Walker und Fyffe[401a]), nämlich die folgenden:

Temp.	gr $Ba(C_2H_3O_2$ in 100 H-H_2O	Bodenkörper
0,3	58,8	$Ba(C_2H_3O_2)_2 3 H_2O$
7,9	61,6	„
17,5	69,2	„
21,6	72,8	„
24,1	78,1	„
26,2	76,1	$Ba(C_2H_3O_2)_2 H_2O$
30,6	75,1	„
35,0	75,8	„
39,6	77,9	„
40,5	79,0	$Ba(C_2H_3O_2)_2$
41,5	78,7	„
44,5	77,9	„
51,8	76,5	„
63,0	77,6	„
73,0	74,5	„
84,0	74,0	„
99,2	74,8	„

Die graphische Darstellung ergibt zwei scharfe Knickpunkte bei 24,7° und 41°, die also als die Umwandlungspunkte der einzelnen Hydrate anzusehen sind. Die Richtungsänderungen der Löslichkeitskurven an diesen Punkten sind außerordentlich scharf. Dieselben Umwandlungspunkte konnten dilatometrisch festgestellt werden.

Das spezifische Gewicht von Bariumacetatlösungen ist von Franz[402]) bei 17,5° bestimmt worden zu

% $Ba(C_2H_3O_2)_2$	5	10	15	20	25	30	35	40
d = 1,	944	076	112	152	196	240	295	356

Die Gefrierpunktserniedrigungen von Bariumacetatlösungen sind nach Calame[403])

Mol c 1000 g H_2O	dt°	$i = \frac{dt}{c \cdot 1{,}86}$	i ber. aus Leitverm.
0,524	2,505	2,63	1,80
0,257	1,230	2,58	2,02
0,125	0,610	2,62	
0,063	0,310	2,69	2,30

Die letzte Spalte „i ber." ist aus dem von Mac Gregory[404]) gemessenem Leitvermögen von Bariumacetatlösungen berechnet worden. Aus diesen Messungen berechnet sich das Äquivalentleitvermögen λ nach Kohlrausch und Holborn[405]) bei 18° in reziproken Ohm

c	λ	c	λ
0,0002	87,1	0,03	69,5
0,0005	86,1	0,05	65,7
0,001	85,0	0,1	60,2
0,002	83,3	0,2	53,9
0,005	80,4	0,3	49,5
0,01	77,1	0,5	43,8
0,02	72,6	1	34,3

Die aus dem Leitvermögen berechneten Dissoziationsgrade sind beträchtlich geringer als die aus den Gefrierpunkten gefundenen, ganz ebenso wie beim Calcium- und Strontiumacetat.

Das Refraktionsäquivalent beträgt für die A-Linie

$R_\alpha = 56{,}30$, $R_A = 54{,}46$ (Kannonikow[406])).

Die Löslichkeit des Bariumacetats in absolutem Alkohol beträgt nach Haberland[407]) 0,0385 g des wasserfreien Salzes.

Ba-acetat bildet mit Essigsäure und mit Bariumnitrat kristallisierte Doppelsalze.

Bariumoxalat, BaC_2O_4, kristallisiert nach älteren Angaben[408]) in der Kälte mit 2 Mol, bei Zimmertemperatur mit 1 Mol, bei 100° mit 0,5 Mol H_2O. Groschuff[409]) dagegen konnte nur die Hydrate mit 0,5 Mol, mit 2 und mit 3,5 Mol H_2O darstellen. Aus der Formel der Hydrate geht hervor, daß ihre Molekeln mindestens $2BaC_2O_4$ enthalten.

Die Löslichkeit ist für die verschiedenen Hydrate natürlich eine verschiedene; die Nichtberücksichtigung hiervon macht daher die älteren Literaturangaben wertlos.

Groschuffs Resultate sind folgende:

	g BaC_2O_4 in 1000 g Lösung		
t° Bodenkörper:	$BaC_2O_4 \cdot 3{,}5\,H_2O$	$BaC_2O_4 \cdot 2HO$	$BaC_2O_4 \cdot 0{,}5\,H_2O$
0°	0,058	0,053	0,087
18°	0,112	0,089	0,124
30°	0,170	0,121	0,140

t^0	Bodenkörper: $BaC_2O_4 \cdot 3{,}5\,H_2O$	$BaC_2O_4 \cdot 2\,HO$	$BaC_2O_4 \cdot 0{,}5\,H_2O$
40^0		0,152	0,151
55^0		0,212	
60^0			0,175
75^0		0,285	0,188
100^0			0,211

Da der beständigen Modifikation immer die geringste Löslichkeit zukommt, so ist das wasserreichste Hydrat mit 3,5 Mol H_2O oberhalb 0^0 überhaupt nicht stabil; das Dihydrat ist stabil zwischen 0^0 und 40^0, und verwandelt sich oberhalb dieser Temperatur in das Hemihydrat um. Die Temperatur 40^0 stellt also einen Umwandlungspunkt (4 fachen Punkt) dar, bei welchem 4 Phasen miteinander im Gleichgewicht stehen können.

Der von Kohlrausch und Rose[410]) aus dem Leitvermögen der gesättigten Lösung berechnete Wert von 0,074 g BaC_2O_4 bei 18^0 stimmt mit dem von Groschuff für die bei dieser Temperatur beständige Modifikation ($+ 2H_2O$) von 0,089 angenähert überein.

Die Löslichkeit des Hemihydrats in Essigsäure ist von Herz und Muhs[411]) bestimmt worden.

Bei $26-27^0$ lösten sich in 1000 ccm Lösung

in Wasser	0,045 g	$BaC_2O_4 + 0{,}5\,H_2O$
in 0,565 n Essigsäure	0,846 „	„
1,425 „ „	1,04 „	„
2,85 „ „	1,11 „	„
3,85 „ „	1,13 „	„
5,79 „ „	1,01 „	„
17,30 „ „	0,096 „	„

Das Maximum der Löslichkeit fällt hier ebenso wie beim Strontiumoxalat mit dem Maximum der spezifischen Leitfähigkeit zusammen; es liegt nämlich zwischen der 2,85 und 3,85 n-Essigsäure. Daraus geht hervor, daß die Löslichkeitserhöhung durch die Konzentration der H-Ionen bedingt wird. Es ist zu beachten, daß diese Löslichkeitsbestimmungen nicht mit der bei dieser Temperatur beständigsten Modifikation angestellt worden sind.

Das Leitvermögen der gesättigten Lösung beträgt nach Kohlrausch und Rose[410]) in reziproken Ohm

bei	$-0{,}07^0$	$9{,}62^0$	$18{,}18^0$	$27{,}02^0$	$34{,}61^0$
$\varkappa \cdot 10^6 =$	28,5	47,3	71,0	101,4	134,6

Saures Bariumoxalat, $Ba(HC_2O_4)_2$, ist wasserfrei mit 1 und 2 Mol Kristallwasser dargestellt worden.[412]) Es ist löslicher in Wasser als das neutrale Salz, doch sind alle älteren Angaben unrichtig, da das saure Salz sich im Umwandlungsintervall befindet, d. h. bei jeder Temperatur durch Wasser zersetzt wird und sich nach Groschuff (l. c.) immer ein Gleichgewicht zwischen festem sauren Salz, neutralem Salz und Lösung einstellt. Da dieses System im Gleichgewicht aus 4 Phasen (2 Bodenkörper, Lösung, Gasraum) und 3 unabhängigen Bestandteilen (BaC_2O_4, $H_2C_2O_4$, H_2O) besteht, so besitzt es nur einen Freiheitsgrad, die Temperatur. Für jede Temperatur ist also die Zusammensetzung der Lösung bestimmt.

Die Lösung enthält nach Groschuff in 1000 g H_2O

t^0	$g H_2C_2O_4$	$g BaC_2O_4$
0°	2,7	0,30
18°	6,6	0,70
38°	16,1	1,6
41°	18,2	1,8
53°	29,2	3,1
60°	36,0	4,0
80°	62,1	8,1
90°	79,6	11,1
99°	105,0	15,5

Bariumtartrat $BaC_2H_4O_6$ kristallisirt nach Dulk[413]) mit 1 Mol H_2O, von Herz und Muhs[411]) wurde es nur amorph und wasserfrei erhalten. Seine Löslichkeit ist von diesen, sowie in älterer Zeit von Vogel und Reischauer[414]) bestimmt worden. Nach ersteren lösen sich in 1000 ccm Lösung bei 26—27°

in Wasser	0,655 g	$BaC_4H_2O_6$
in 0,565 n Essigsäure	2,302 „	„
1,425 „ „	3,119 „	„
2,85 „ „	3,479 „	„
3,77 „ „	3,737 „	„
5,65 „ „	3,729 „	„
16,85 „ „	0,435 „	„

Die Gefrierpunktserniedrigungen von Bariumtartratlösungen sind von Tower[415]) bestimmt worden.

g in 100 ccm	dt^0	i
0,7136	— 0,063°	1,32
0,3568	— 0,038°	1,58
0,1784	— 0,021°	1,76

Das Molar-Leitvermögen ist nach Tower bei 18°

v (Volumen, in dem 1 Mol gelöst ist)	μ 18°
32	66,8
64	81,2
128	98,5
256	117,3
512	136,2
1024	155,0

Aus dem starken Ansteigen des i-Wertes und des Leitvermögens geht hervor, daß das Salz nicht stark dissoziiert oder in konz. Lösungen selbstkomplex ist.

Von Bariumverbindungen mit organischen Basen ist nur ein Pyridinchlorhydrat des Bariumchlorids bekannt.[416]) Es besitzt die Formel $(BaCl_2)_3C_5H_5NHCl.H_2O$.

---

1) Phil. Trans. 1808, 343.
2) Pogg. Ann. **91**, 619; Ann. d. Chem. u. Pharm. **92**, 248; Journ. f. prakt. Chem. [**62**, 177.

3) Journ. f. prakt. Chem. **67**, 494.
4) Lehrbuch S. 423.
5) Z. anorg. Chem. **41**, 407, 1904.
6) Chem. News **31**, 244, 1875.
7) Ibid. **6**, 194, 1862. [Nr. 4; Chem. Centr. 1902, I, 247.
8) Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary a. Philos. Soc. **46**, I
9) Ber. d. Dtsch. chem. Ges. 1890, 122.
10) Phil. Mag. (5) **8**, 84, 1879.
11) Bull. d. l. Soc. Chim. (3) **7**, 367, 1892. [Berlin 1903.
12) C. r. de l'acad. des sciences **133**, 872, 1901; 5. Int. Kongreß f. angew. Chem.
13) Journ. f. prakt. Chem. (2) **31**, 321, 1885.
14) Zeitschr. phys. Chem. **35**, 318, 1900.
15) Berl. Akad. Ber. 1904, 1215.
15a) Wied. Ann. **20**, 560, 1883.
16) Zeitschr. f. anorg. Chem. **29**, 145, 1902.
17) C. r. de l'acad. des sciences **137**, 258, 1903.
18) Journ. Amer. Chem. Soc. **21**, 522, 1899.
19) Zeitschr. f. anorg. Chem. **22**, 161, 1899.
20) C. r. de l'acad. des sciences **132**, 963, 1901.
21) Ibid. **134**, 1008, 1902.
22) Ibid. **136**, 1071, 1903.
23) Ibid. **135**, 740, 1904.
24) zitiert nach Dammer, Handbuch II 2.
25) Pogg. Ann. **1**, 18.
26) Bull. d. l. Soc. chim. (3) **5**, 152, 1891.
26a) Zeitschr. phys. Chem. **44**, 197; **50**, 355, 1904
27) Dichtigkeitsmessungen, Heidelberg 1873.
28) Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **36**, 2357, 1903.
29) Bull. d. l. Soc. chim. (3) **5**, 152, 1891.
30) Krist. Fluorverb., Göttingen 1863, 9.
30a) Ann. de chim. et de phys. (6) **3**, 5, 1884.
31) C. r. de l'acad. des sciences **138**, 198, 1904.
32) zitiert nach Dammer, Handbuch II 2.
33) Pogg. Ann. **112**, 619, 1861.
34) Ibid. **74**, 569, 1898.
35) C. r. d. l'acad. des sciences **78**, 593, 1874.
36) Schweigg. Journ. **26**, 263.
37) Pogg. Ann. **75**, 276, 1848.
38) Dingl. Journ. **171**, 316, 1864.
39) C. r. d. l'acad. des sciences **47**, 403, 464, 674, 1858.
40) D. R.-P. 19188, 1881.
41) Zeitschr. f. anorg. Chem. **6**, 95, 1894.
42) Wied. Ann. **55**, 95, 1895.
43) Schröder, Pogg. Ann. **107**, 113, 1859.
43a) Zeitschr. anorg. Chem. **41**, 407, 1904.
44) Potilitzin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1882, 182; Ref. Ber. **15**, 918.
45) Thermochem. Untersuchungen **3**, 1883.
46) C. r. de l'acad. des sciences **104**, 1511, 1887.
47) Hdb. von Gmelin-Kraut, **2**, I, 301, 1886.
48) Constants of nature I, Washington 1888.
49) Ann. d. chim. et phys. (2) **11**, 309, 1819.
50) Scheik. Verhandel. 1864, 42.
51) Ann. d. chim. et phys. (4) **5**, 142, 1865.
52) Pogg. Ann. **136**, 309, 1859.
53) Ann. chim. et phys. (7) **2**, 535, 1894.
54) C. r. d. l'acad. des sciences **102**, 619, 1886.
55) Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **14**, II, 1667, 1881.
56) Ann. d. Chem. u. Pharm. **110**, 73, 1859.
57) Wied. Ann. **6**, 38, 1879.
58) C. r. d. l'acad. d. sciences **125**, 533, 1897.

59) Ibid. **100**, 1002, 1885.
60) Pogg. Ann. (2) **23**, 101, 1864.
61) Journ. Chem. Soc. **59**, 589, 1891.
62) Diss., Bern 1878, Beibl. z. Wied. Ann. **5**, 656, 1881.
63) C. r. d. l'acad. d. sciences **104**, 1511, 1887.
64) Zeitschr. f. phys. Chem. **19**, 135, 1896.
65) Ibid. **1**, 5, 1887.
66) Ibid. **2**, 42, 1888.
67) Wied. Ann. **24**, 527, 1885.
68) Zeitschr. f. phys. Chem. **40**, 185, 1901.
69) Zeitschr. f. analyt. Chem. **26**, 413, 1887.
70) Journ. phys. Chem. **5**, 366, 1901.
71) Wied. Ann. **57**, 495, 1896.
72) Amer. Chem. Journ. **23**, 89, 1900.
73) Zeitschr. f. phys. Chem. **46**, 244, 1903.
74) Pogg. Ann. **145**, 599, 1872.
75) Ann. de chim. et de phys. (4) **25**, 502, 1877.
76) Pogg. Ann. **122**, 337, 1864.
77) Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 295, 1886.
78) Ibid. **5**, 30, 1890.
79) Pogg. Ann. (2) **31**, 14.
80) Akad. Ber. Berlin 1904, 1215.
81) Amer. Chem. Journ. **23**, 89, 1900.
82) Zeitschr. f. phys. Chem. **46**, 254, 1903.
83) Sitz.-Ber. d. kgl. preuß. Akad. d. Wiss. 1901, 1026.
84) Proc. Royal Soc. London **71**, 332, 1903.
85) Zeitschr. f. phys. Chem. **27**, 1, 1898.
86) Ibid. **25**, 115, 1898.
87) Ibid. **36**, 74, 1901.
88) Journ. Chem. Soc. **79**, 414, 1901.
89) Zeitschr. f. phys. Chem. **10**, 781, 1892.
90) Ann. d. Chem. **59**, 127.
91) Ann. d. Chem. u. Pharm. **118**, 365, 1861.
92) Ann. d. chim. et d. phys. (4) **5**, 142, 1865.
93) Bull. de la soc. chim. (3) **29**, 490, 1903.
93a) Zeitschr. anorg. Chem. **41**, 407, 1904.
94) Ber. d. Dtsch. chem. Ges. 1881, 2151, Habilitationsschrift, Leipzig 1882.
95) C. r. de l'acad. d. sciences **93**, 58, 1881; **98**, 572, 1884; Ann. d. chim. et de phys. (6) **3**, 66, 1884.
96) C. r. d. l'acad. d. sciences **122**, 812, 1896.
97) Dingl. Polyt. Journ. **173**, 340, 1864.
98) Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **7**, 733; **8**, 766, 1884, Ref.
99) Zeitschr. f. anorg. Chem. **3**, 441, 1893.
100) Journ. Chem. Soc. **33**, 273, 1878.
101) Ann. Chem. Pharm. **108**, 21, 1858.
102) Pogg. Ann. **29**, 25, 1858.
103) Ann. chim. phys. (7) **2**, 535, 1894.
104) Ann. chim. phys. (7) **3**, 275, 1894.
105) Zeitschr. f. analyt. Chem. **8**, 285, 1869.
106) C. r. d. l'acad. d. sciences **134**, 1208, 1902.
107) Wied. Ann. **24**, 523, 1885.
108) Ref. Zeitschr. f. physik. Chem. **2**, 45, 1888.
109) Amer. Chem. Journ. **23**, 89, 1900.
110) Zeitschr. f. anorg. Chem. **3**, 441, 1893.
111) Zeitschr. f. physik. Chem. **10**, 782, 1892.
112) cf. Schilow, Zeitschr. f. phys. Chem. **42**, 641, 1903.
113) C. r. de l'acad. d. sciences **122**, 812, 1896.
114) Ann. chim. phys. (3) **21**, 415, 1847.
115) Journ. f. prakt. Chem. (2) **26**, 385, 1882.
116) Ibid. **91**, 331, 1864.

117) C. r. de l'acad. d. sciences **120**, 734, 1895.
118) Ann. de chim. et de phys. (7) **2**, 535, 1894.
119) Zeitschr. f. analyt. Chem. **8**, 279, 1869.
120) C. r. de l'acad. d. sciences **134**, 1208, 1902.
121) Zeitschr. f. anorg. Chem. **20**, 113, 1902.
122) Pogg. Ann. **137**, 313, 1869.
123) Journ. f. prakt. Chem. **68**, 257, 1856.
124) C. r. de l'acad. des sciences **50**, 1100, 1860.
125) Zeitschr. f. Elektrochem. **9**, 842, 1903.
126) Ann. d. chim. et de phys. (5) **26**, 482, 1882.
127) Pogg. Ann. **56**, 63
128) Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, 297.
129) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **25**, 2, 627, 1892.
130) Ibid. **16**, 348, 1883.
131) Wied. Ann. **2**, 466, 1877; **4**, 272; Zeitschr. analyt. Chem. 1890, 123.
132) Chem. Zeitg. **25**, 199, 1901; Chem. News **95**, 206.
133) D. R.-P. 108599, D. R.-P. 111667.
134) D. R.-P. 100969.
135) D. R.-P. 135330, 1902.
136) Clarke, Constants of nature, II. Aufl. 1888.
138) Ann. de chim. et de phys. (7) **4**, 136, 1899.
139) Journ. f. prakt. Chem. **6**, 172.
140) Habilitationsschrift, Leipzig 1882.
141) Ann. de chim. et de phys. (3) **21**, 415, 1847.
142) Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 341, 1903.
143) Jahrb. der geolog. Reichsanstalt **35**, 727, 1885.
144) C. r. de l'acad. d. sciences **96**, 1578, 1883.
145) C. r. de l'acad. d. sciences **103**, 59, 1888.
146) Pogg. Ann. **39**, 196, 1836.
147) Ann. der Pharm. (2) **88**, 38.
148) Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **19**, 3, 124, 1886.
149) Dingl. Journ. **254**, 436.
150) D. R.-P. 71783.
151) ibid. **20**, 1628, 1887; **22**, 3181, 1889.
152) C. r. de l'acad. d. sciences **103**, 1260, 1887.
153) Ibid. **136**, 1071, 1903.
154) Chem. Centrbl. 1870, 684.
155) Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 341, 1903.
156) cf. Riedel, Dissertation, Breslau 1905.
156a) Zeitschr. anorg. Chem. **41**, 315, 1904.
157) Wied. Ann. **6**, 1, 1879.
158) Journ. f. prakt. Chem. **33**, 352, 1886; zit. nach Kohlrausch und Holborn, [Leitvermögen. Leipzig 1898.
159) C. r. de l'acad. d. sciences **92**, 1160, 1881.
160) Ber. d. Dtsch. chem. Ges. 1886, 1973.
161) C. r. de l'acad. d. sciences **99**, 892, 1884.
162) Ann. der Chem. **123**, 119, 1862.
163) C. r. d. l'acad. d. sciences **104**, 354, 1887.
164) Ibid. **130**, 1017, 1900.
165) Ibid. **115**, 659, 1892.
166) Ann. de chim. **8**, 308, 1791.
167) Pogg. Ann. **44**, 588, 1838.
168) Ann. de chim. (3) **35**, 5, 1852.
169) Pogg. Ann. **26**, 172, 1832.
170) Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **7**, 73.
171) Ber. d. Dtsch. chem. Ges. 1883, 980.
172) Dingl. polyt. Journ. **120**, 120, 416, 1851.
173) D. R.-P. 15298.
174) Ann. d. Chem. **78**, 125, 1851.
175) D. R.-P. 142051, 1603.
176) C. r. de l'acad. d. sciences **62**, 829, 1866.

177) Zeitschr. f. angew. Chem. 1080, 1903.
178) Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **6**, 1172, 1873.
179) Chem. News **27**, 291, 1873.
180) Bull. de la soc. de chim. (2) **35**, 177, 1881.
181) Ann. de chim. et de phys. (5) **21**, 157, 1880.
182) C. r. de l'acad. d. sciences **130**, 778, 834, 1900.
183) Anl. zur Darst. chem. Präp. 1891, 21.
184) Pogg. Ann. **121**, 372, 1869.
185) Arch. d. Pharm. **228**, 182, 432, 1890.
186) Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **25**, 67. 1892.
187) Bull. de l. soc. chim. (3) **3**, 4.
188) Jahr.-Ber. 1865, 316.
189) C. r. de l'acad. des sciences **126**, 643, 1898.
190) Ann. chim. phys. **62**, 386, 1836.
191) Bull. d. l. soc. chim. **5**, 249, 1866.
191a) Ann. d. Phys. (4) **15**, 225, 425, 1904.
192) Journ. of Chem. Soc. **49**, 369, 1886.
193) Pogg. Ann. **55**, 415, 1842.
194) Ibid. **112**, 200, 1861.
195) Ann. chim. phys. **6**, 10. [**29**, 215.
196) C. r. de l'acad. d. sciences **114**, 220, 1892; Ann. de chim. et de phys. (6)
197) Ibid. **136**, 1071, 1903.
198) Ibid. **135**, 740, 1902.
199) Ibid. **129**, 762, 1899.
200) Ann. de chim. et de phys. (2) **43**, 412, 1827. [470, 1902.
201) C. r. de l'acad. d. sciences **129**, 47, 1899; Ann. de chim. et de phys. (7) **25**,
202) Ann. chim. phys. (6) **28**, 257.
203) C. r. de l'acad. d. sciences **118**, 683, 1894.
204) Erlwein, Zeitschr. f. Elektrochem. **9**, 842, 1903.
205) C. r. de l'acad. d. sciences **125**, 629, 1897.
205a) Ann. de chim. et de phys. **17**, 40, 1821.
206) Dingl. polyt. Journ. **209**, 204, 1873.
207) Ber. d. Dtsch. chem. Ges. 1879, 346, 511.
208) Ann. de chim. et de phys. (31) **7**, 327, 1893.
209) Phil. Mag. (3) **31**, 510.
210) Ann. Pharm. **151**, 361, 1869.
211) Pogg. Ann. **90**, 16, 1853.
212) Einl. in die Kristallogr. 304.
213) Journ. prakt. Chem. **30**, 323, 1843.
214) Bez. zw. Dichte u. Zusammensetzung, Leipzig 1860.
215) Dichtigkeitsmessungen, Heidelberg 1873.
216) Journ. russ. phys. Chem. Ges. 1887 (1) 339; Ref. Ber. **3**, 769, 1887.
217) Pogg. Ann. **99**, 93, 1856.
218) Ann. de chim. et de phys. (7) **2**, 535, 1894.
219) Ref. Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 45, 1888.
220) Journ. Chem. Soc. **59**, 589, 1891.
221) Journ. de Pharm. **59**, 268.
222) l. c. (216).
223) Bull. soc. minéralog. 1883, Nr. 3.
223a) Journ. Chem. Soc. **45**, 409, 1884.
224) Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **3**, 91, 1870.
225) Pogg. Ann. **90**, 16, 1853.
226) Journ. russ. phys. chem. Ges. **1**, 454, 1890.
227) Journ. of Soc. Chem. Ind. (2) **12**, 325.
228) Journ. f. prakt. Chem. **90**, 190, 1863.
229) Ann. chim. phys. (3) **9**, 460.
230) Pogg. Ann. **137**, 313, 1869.
231) Journ. Chem. Soc. **35**, 118, 1878.
232) Ann. d. Chem. **50**, 273, 1840.
233) Ann. d. chim. et de phys. **24**, 301, 1823.

234) Bull. de l'association de sucre **4**, 560, 1897.
235) C. r. de l'acad. d. sciences **74**, 52, 1872.
236) Ber. d. Dtsch. chem. Ges. 1883, 1061.
237) Pogg. Ann. **133**, 228, 1868.
238) Zeitschr. f. analyt. Chem. **36**, 220, 1892.
239) Pogg. Ann. **121**, 372, 1863.
240) Ibid. **21**, 437, 1831.
241) Dissert. Göttingen 1873.
242) Ann. d. Chem. u. Pharm. **27**, 22, 1838.
243) Ibid. **78**, 125, 1851.
244) C. r. d. l'acad. d. sciences **136**, 1444, 1903.
245) Ann. de chim. et de phys. (3) **32**, 155, 1851.
246) Jahrbuch f. Mineral. 1874, 943.
247) C. r. de l'acad. d. sciences **103**, 928, 1891.
248) Séances Soc. phys. 1885, 132; Beibl. z. Wied. Ann. **10**, 398.
249) Bunsen, Ann. der Chem. u. Pharm. **111**, 256. Boussingault, Ann. de chim. (4) 12, 419, 1867.
250) Jeremin, Journ. russ. phys. chem. Ges. 1881, 244.
251) Ann. de chim. (4) 12.
252) Pogg. Ann. **75**, 273, 1848.
253) Boussingault, C. r. d. l'acad. d. sciences **78**, 593, 1874.
254) Ibid. **74**, 569, 1848.
255) Berthier, l. c. (251).
256) Bull. de la Soc. Chim. **42**, 166, 1885; **46**, 299, 1886.
256a) Ann. chim. phys. **82**, 275, 1812.
257) Pogg. Ann. **94**, 482, 1855.
258) N. Jahrb. d. Pharm. **33**, 204; **34**, 11, 1870. [Klassiker, No. 104.
259) Zitiert nach Nernst, Lehrb. d. theor. Chem. 2. Aufl. 499; vergl. Ostwalds
259a) Dissertation Breslau 1874. cf. Abegg, Zeitschr. f. Elek. **11**, 2, 1905.
260) Zeitschr. f. anal. Chem. **9**, 52, 1870.
261) Ibid. **35**, 170, 1896.
262) Zeitschr. f. anorg. Chem. **12**, 261, 1896.
263) Zeitschr. f. physik. Chem. **12**, 125, 1893.
264) Ibid. **12**, 234, 1893; **44**, 197, 1903; **50**, 55, 1904.
265) Ibid. **37**, 385, 1901.
266) Amer. Chem. Journ. **27**, 288, 1902.
267) Journ. f. prakt. Chem. (2) **29**, 52, 1884.
268) Chem. News **53**, 87.
269) Pogg. Ann. **133**, 146.
270) Chem. Zeitg. **17**, 878, 1898.
271) Müller, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **37**, 11, 1904.
272) Journ. f. prakt. Chem. **75**, 214, 1858.
273) Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **5**, 330, 1872.
274) Journ. f. prakt. Chem. **75**, 113, 1858.
275) Zeitschr. f. physik. Chem. **10**, 425, 1892.
276) Jannasch u. Richards, Journ. f. prakt. Chem. (2) **39**, 321; Richards, Zeitschr. f. anorg. Chem. **23**, 383, 1900.
277) Ref. Zeitschr. f. physik. Chem. **29**, 340, 1899.
278) Zeitschr. f. anorg. Chem. **19**, 97; **21**, 73; **22**, 434; **25**, 319, 1898–1900.
279) Ibid. **19**, 454; **21**, 494, 1899.
280) Richards u. Parker, ibid. **8**, 420, 1894. Hulets, Zeitschr. anorg. Chem.
280a) Journ. Amer. Chem. Ser. **25**, 186, 1903.
281) Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **35**, 662, 1902.
282) Ann. d. chim. et de phys. **10**, 312, 1819.
283) Atomgew. **117**.
284) Pogg. Ann. **7**, 172, 1826.
285) Ann. de chim. et de phys. (4) **3**, 329, 1864.
286) Ann. der Chem. **147**, 187, 1868.
287) Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **6**, 1108, 1873.
288) Pogg. Ann. **74**, 249, 1848.

289) Ann. de chim. et de phys. (3) **20**, 162, 1847.
290) C. r. de l'acad. d. sciences **15**, 920, 1842; Ann. de chim. et de phys. (3), **22**, [66, 1848.
291) Chem. News **43**, 41, 1881.
292) Ber. d. Dtsch. chem. Ges. 1882, 1007.
293) Journ. of Chem. Soc. **47**, 364, 1885.
294) Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **27**, 3271, 1894.
295) Pogg. Ann. **12**, 257, 1828.
296) Ibid. **49**, 134, 1840.
297) Untersalpetrige Säure, Habilitationsschrift, Heidelberg, 1878, 11.
298) Pogg. Ann. **118**, 287.
299) Zeitschr. f. anorgan. Chem. **27**, 341, 1901.
300) Ibid. **35**, 385, 1903.
301) Chem. Industrie **25**, 207, 1902.
302) Ber. Dtsch. chem. Ges. 36, 4387, 37, 382.
303) Ibid. **37**, 261.
304) Zeitschr. f. Kristallogr. u. Miner. **17**, 177, 1890.
305) Chem. Ztg. **18**, 67, 1893.
306) Journ. Chem. Soc. **33**, 273, 1878.
307) Bulletin de la Soc. Chim. (2) **47**, 300, 1887.
308) Guthrie, Phil. Magaz. (5) **17**, 462, 1884.
309) Mühlhaus, Soc. Bull. **36**, 438.
310) Chem. Abhand. 73.
311) Constants of nature, Washington 1888.
312) Z. f. Pharm. 1854, 49.
313) Ann. de chim. et de phys. **11**, 313, 1791.
314) Scheikund. Verhandel., Rotterdam 1864, 272.
315) Pogg. Ann. **136**, 309, 1869.
316) Ann. de chim. et de phys. (7) **2**, 535, 1894.
317) Zeitschr. f. analyt. Chem. **8**, 286, 1869.
318) Ann. de chim. et de phys. (7) **13**, 275. 1894.
319) Zeitschr. f. physik. Chem. **39**, 418, 1902.
320) Zeitschr. f. analyt. Chem. **26**, 413, 1887.
321) Drudes Ann. **9**, 522, 1902.
322) Ann. de chim. et de phys. (7) **25**, 502, 1872.
323) Zeitschr. f. physik. Chem. **5**, 31, 1890.
324) Wied. Ann. **18**, 259, 1883.
324a) Berl. Akad. Ber. 1904, 1215.
325) Journ. of Phys. Chem. **5**, 348, 1901.
326) Zeitschr. f. physik. Chem. **36**, 75, 1901.
326a) Amer. Chem. Journ. **30**, 154, 1903.
327) Ber. d. kgl. preuß. Akad. d. Wiss. 1872, 409.
328) Ann. d. Chem. **177**, 274, 1875.
329) Pogg. Ann. **9**, 215, 1827.
330) Ann. d. Chem. **58**, 66, 1846.
331) Pogg. Ann. **132**, 496, 1867.
332) Ann. d. Chem. **194**, 34, 1878.
333) C. r. de l'acad. d. sciences **101**, 1148; **103**, 1129, 1886.
334) Ibid. **98**, 1274, 1884.
335) Ann. d. chim. et de phys. (3) **51**, 346, 1857.
336) Schweigg. Journ. **67**, 39.
337) Chem. Centralbl. 1875, 97.
338) Journ. f. prakt. Chem. (2) **4**, 125, 1871.
339) Zitiert nach Dammer, Handb. II, 2, 386.
340) Chem. News **22**, 61, 1870.
341) Pogg. Ann. **64**, 251, 1845; **68**, 383, 1846.
342) C. r. de l'acad. d. sciences **103**, 911, 1886.
343) Ibid. **104**, 1702, 1887.
344) Ibid. **96**, 706, 1883.
345) Ibid. **104**, 1103, 1887.
346) Ann. chim. phys. (3) **67**, 451, 1862.

347) l. c. (339).
348) Ann. de Chem. **65**, 143, 1848.
349) Jahr.-Ber. 1847, 345.
350) Journ. f. prakt. Chem. **79**, 348, 1860.
351) Ann. d. Chem. **65**, 331, 1848.
352) Ibid. **61**, 61, 1847.
353) Pogg. Ann. **32**, 68, 1834.
354) Ibid. **76**, 3, 1849.
355) Ber. Dtsch. chem. Ges. **8**, 122, 1875.
356) Chem. Centralbl. 1858, 737.
357) Zeitschr. f. ges. Naturwiss. **23**, 347, 1864.
358) Journ. f. prakt. Chem. (2) **14**, 44.
359) Jahr.-Ber. 1852, 382.
360) Pogg. Ann. **42**, 360, 1837.
361) Bull. d. l. soc. chim. (2) **37**, 447, 1882; **47**, 81, 1887.
362) Pogg. Ann. **106**, 226, 1859.
363) Bull. d. l. soc. chim. (2) **47**, 300, 1887.
364) Pogg. Ann. **26**, 314, 1831.
365) Recherch. **2**, 180.
366) Pogg. Ann. **86**, 105, 1852.
367) Chem. Centralbl. 1861, 865.
368) Ann. d. chim. et de phys. (3) **51**, 290.
369) Ann. d. Pharm. **59**, 117.
370) Zeitschr. f. physik. Chem. **12**, 125, 1893.
371) Ibid. **12**, 234, 1893.
372) Ibid. **44**, 197, 1903.
372a) Ibid. **48**, 359, 1903.
373) Phil. d. Chem. Berlin 1843, 190.
374) Zeitschr. f. physik. Chem. **35**, 23, 1900.
375) C. r. de l'acad. des sciences **75**, 73.
376) Ann. d. chim. et de phys. **29**, 288, 1825.
377) l. c. (374).
378) Pogg. Ann. **83**, 133, 1852.
379) Salzsolen von Colberg, Göttingen 1860, 52; Jahr.-Ber. 1860, 654.
380) Schweiz. Polyt. Ztg. **4**, 82.
381) C. r. de l'acad. des sciences **83**, 1056, 1876.
382) Ibid. **92**, 931, 1881.
383) Journ. Chem. Soc. **14**, 143, 1862.
384) Ann. de chim. et de phys. (5) **29**, 445, 1883.
385) Zeitschr. f. anorg. Chem. **35**, 336, 1903.
386) Ofvers. af K. Vetensk. Akad. Förh. 1874, Nr. 6, 27.
387) Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **7**, 703, 1874.
388) C. r. de l'acad. des sciences **77**, 892.
388a) Zeitschr. anorg. Chem. **40**, 337, 1904.
389) Guertler, Zeitschr. anorg. Chem. **40**, 337, 1904.
390) Pogg. Ann. **87**, 1, 1852.
391) Kestners Archiv **20**, 50.
392) Ann. de Pharm. **76**, 263, 1850.
393) Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **14**, 21, 1881.
394) Dissert. Helsingfors 1897.
395) Monatshefte der Chem. **8**, 598, 1897.
395a) Chem. News **89**, 193, 1904.
396) Zeitschr. f. physik. Chem. **27**, 401, 1898.
397) Journ. f. prakt. Chem. (2) **31**, 321, 1885.
398) Arch. d. Pharm. 236, 412.
399) Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **14**, 21, 1881.
400) Jahr.-Ber. d. Chem. 1873, 69.
401) l. c. (395).
401a) Journ. Chem. Soc. **83**, 173, 1903.
402) Journ. f. prakt. Chem. (2) **5**, 296, 1872.

403) Zeitschr. f. physik. Chem. **27**, 401, 1898.
404) Wied. Ann. **51**, 126, 1894.
405) Leitverm. der Elektrolyte, Leipzig, 1898.
406) Journ. f. prakt. Chem. (2) **31**, 32, 1885.
407) Zeitschr. f. analyt. Chem. **38**, 221.
408) Souchay und Lenssen, Ann. d. Chem. **99**, 31, 1856.
409) Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **34**, 3313, 1901.
410) Zeitschr. f. physik. Chem. **12**, 234, 1894; **44**, 197, 1903.
411) Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **36**, 3715, 1903.
412) Souchay und Lenssen, l. c.; Bérard, Ann. d. Chem. **73**, 263, 1850; Bergman, opusc. **1**, 251; **3**, 364, 370; Loschmidt, Jahr.-Ber. d. Chem. 375, 1865.
413) Zitiert nach Beilstein, Handb. d. organ. Chem.
414) Jahr.-Ber. d. Chem. 1859, 288.
415) Journ. Am. Chem. Soc. **24**, 1012, 1902.
416) Pinkussohn, Zeitschr. f. anorg. Chem. **14**, 387.

Atomgewicht des Bariums[1]**,** Ba = 137,43.

Die internationale A.-G.-Kommission nimmt Ba = 137,4 an.

a) Wahl des Atomgewichts.

Das H-Äquivalent des Bariums in seinen gewöhnlichen Verbindungen ist eine Zahl von der Größenordnung 68. Im Subchlorid BaCl muß man das Äquivalent Ba = 137 annehmen. Berzelius nahm anfangs aus dem schon öfters erwähnten Grunde für das Bariumoxyd die Formel BaO_2 an, so daß das Atomgewicht des Bariums dem vierfachen Äquivalent (274) gleich war; später (1826) halbierte er diese Zahl.

Das Gmelinsche Äquivalent war durch die Zahl Ba = 68,5 repräsentiert. Das Atomgewicht wurde durch die Zahl Ba = 137 ausgedrückt, da man dem Bariumoxyd als starker Base gleich den Oxyden des Calciums und Strontiums die Formel RO zuschrieb.

1. Unsere jetzige Zahl stützt sich nicht auf das Gesetz von Avogadro, da wir die Dampfdichte keiner flüchtigen Verbindung des Bariums kennen. Dagegen befindet sich das Verhalten der Lösungen der Bariumverbindungen als Verbindungen eines zweiwertigen Elements resp. zweiwertiger Ionen im Einklange mit der Ausdehnung des Avogadroschen Gesetzes auf Lösungen durch van't Hoff.

2. Auch auf die Regel von Dulong und Petit stützt sich unser Atomgewicht des Bariums nicht, da die Atomwärme des Bariummetalls bisher nicht ermittelt wurde. Nur auf indirektem Wege ist für dieselbe von Kopp der Wert 6,4 berechnet worden.

3. Mit der Lehre vom Isomorphismus steht unser Atomgewicht im völligen Einklange — das Ba ist isomorph mit Ca, Sr, Pb — und ebenfalls

4. mit dem periodischen Gesetz, da die Eigenschaften des Bariums und seiner Verbindungen Funktionen des Atomgewichts 137 sind und dieses einem zweiwertigen Element der II. Gruppe, 8. Reihe (II—8) zukommen muß.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

Dasselbe wurde seit Beginn des 19. Jahrhunderts von vielen Chemikern bestimmt, doch besitzen diese Bestimmungen meist nur ein historisches Interesse, da dieselben durch die wunderbar genauen Resultate der Arbeiten von Richards sozusagen beiseite geschoben wurden, weshalb sie nur kurz angeführt werden können.

1. Die ältesten Bestimmungen. Berzelius[2]) erhielt 1811 durch Analyse des Bariumcarbonats zwischen Ba = 134,2 — 143,3 schwankende Zahlen. Im Jahre 1818 fand er, daß 100 Teile $BaCl_2$ 138,07 Teilen AgCl

entsprechen, woraus Ba = 136,8. Ferner erhielt er durch die weniger genaue Methode der Umwandlung des Chlorids in das Sulfat aus 100 Teilen $BaCl_2$ 112,175 Teile $BaSO_4$, woraus Ba = 135,6. In seinen ersten zwei Atomgewichtstabellen finden wir die Zahlen (umgerechnet auf O = 16), Ba = 136,7 (1814) und Ba = 137,11 (1818).

Wollaston und Klaproth[3]) erhielten durch Analyse des Carbonats die Zahl Ba = 139,2.

2. Turner[4]) erhielt 1829 aus 100 Teilen $BaCl_2$ 112,19 Teile $BaSO_4$, woraus Ba = 135,4. Ferner erhielt er aus 100 Teilen $BaCl_2$ 137,61 Teile AgCl, woraus Ba = 137,3. Turner kam zu dem Schlusse, daß das Atomgewicht des Bariums von der Zahl Ba = 137,45 nicht weit entfernt ist.

Im Jahre 1833 fand Turner[5]), daß 100 Teile $BaSO_4$ aus 112,03 Teilen $Ba(NO_3)_2$ erhalten werden können, woraus Ba = 137,0.

Die Angaben von Thomson[6]), daß er durch Ermittelung der Verhältnisse $BaCl_2 : 2AgCl$ und $BaCl_2 : BaSO_4$ die Zahl Ba = 136 erhielt — er setzte auch Ba = 140 — erwähne ich nur ganz kurz.

Zu der Zahl Ba = 136 gelangte auch Salvétat[7]) 1843.

3. Pelouze[8]) bestimmte 1845 das Atomgewicht durch Titration einer Bariumchloridlösung mit Silberlösung, welche bekanntlich in der von ihm angewandten Form zu niedrigen Resultaten führt (siehe beim Calcium sowie weiter unten). Er fand als Mittel von 3 Versuchen, wobei 2,895—5,790 g $BaCl_2$ und 3,001—6,003 g Ag verwendet wurden, das Verhältnis 100 Ag: 96,4573 $BaCl_2$ woraus Ba = 137,30.

4. Marignac[9]) führte 1848, gelegentlich einer Bestimmung der Atomgewichte von Cer, Lanthan und Didym, ebenfalls die Bestimmung des Atomgewichts des Bariums nach derselben Methode wie Pelouze (siehe 3) aus. Er führte 11 Versuche aus, in denen 3,3190—8,2650 g $BaCl_2$ und 3,4445 bis 8,5750 g Ag verwendet wurden und findet im Mittel das Verhältnis 100 Ag: 96,360 $BaCl_2$ (Max. 96,377, Min. 96,345), woraus Ba = 137,09.

5. Struve[10]) bestimmte 1851 die Menge des aus dem Bariumchlorid zu erhaltenden Sulfats. Er fand 100 $BaCl_2$: 112,0938 $BaSO_4$, woraus Ba = 137,0.

Andrews[11]) gibt ohne jegliche Data Ba = 137,6 an.

6. Marignac[12]) ermittelte 1858 das Verhältnis zwischen dem kristallisierten Bariumchlorid und dem Silber, wobei stets 5 g des Salzes verwendet wurden. Es wurden 6 Versuche ausgeführt und im Mittel das Verhältnis 100 Ag : 113,110 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ gefunden (Max. 113,135, Min. 113,060), woraus Ba = 137,22.

In derselben Arbeit bestimmte Marignac die Menge des aus 10 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ zu erhaltenden wasserfreien Chlorids und des Bariumsulfats. Er erhielt in 3 Versuchen 8,519—8,520 g $BaCl_2$ und 9,542—9,544 g $BaSO_4$ oder im Mittel das Verhältnis 100 $BaCl_2$: 112,011 $BaSO_4$.

Marignac erblickt in diesen Versuchen eine Bestätigung seines für das Atomgewicht früher gefundenen Wertes Ba = 137,04.

7. Dumas[13]) bestimmte 1859 das Verhältnis zwischen dem Silber und dem im Chlorwasserstoffstrome geschmolzenen Bariumchlorid. Die Resultate mußten, aus bereits wiederholt angeführten Gründen, zu niedrig ausgefallen sein.

Es wurden 16 Versuche ausgeführt, wobei 1,6625—8,6975 g $BaCl_2$ und 1,7270—9,0310 g Ag verwendet wurden. Im Mittel ergab sich das Verhältnis

100 Ag : 96,316 $BaCl_2$ (Min. 96,265, Max. 96,37[2]), woraus Ba = 137,00, wie es die Prout-Dumassche Hypothese verlangte.

Diese Zahl, oder genauer Ba = 137,1, galt über 30 Jahre, d. i. bis zum Erscheinen der Arbeiten von Richards, als das richtige Atomgewicht des Bariums. Ostwald berechnete Ba = 137,04.

8. Die erste Arbeit von Richards[14]) bezieht sich auf die Ermittlung der Verhältnisse $BaBr_2$: 2Ag und $BaBr_2$: 2AgBr. Es ist kaum nötig, hier besonders darauf hinzuweisen, daß Richards auf die Reindarstellung des Materials alle nur denkbare Sorgfalt verwendete. Zur Darstellung des Bariumbromids wurden mehrere, voneinander verschiedene Methoden benutzt, doch brachte dies nicht die geringste Abweichung der Resultate voneinander hervor.

Es mag hier jedoch hervorgehoben werden, daß im Gegensatz zu seinen späteren Arbeiten über die Atomgewichte des Strontiums und des Calciums Richards das wasserfreie Bariumbromid nicht im Bromwasserstoffstrome oder einem Gemisch desselben mit Wasserstoff und Stickstoff zum Schmelzen, sondern in Platintiegeln auf eine mehr oder weniger hohe Temperatur an der Luft erhitzte. Es trat dabei eine sehr geringe Zersetzung ein, so daß die Lösung eine sehr schwache Alkalität besaß. Dieselbe wurde jedoch in allen Fällen mit titrierter Bromwasserstoffsäure auf das genaueste ermittelt und auf Grund davon wurden entsprechende Korrektionen angebracht, so daß das Gewicht des reinen wasserfreien Brombariums genau berechnet werden konnte. In bezug auf die Einzelheiten muß ich auf die hochinteressante Originalabhandlung verweisen.

a) Ermittelung des Verhältnisses zwischen Bariumbromid und Silber.

$BaBr_2$ g	Ag g	100 Ag : x$BaBr_2$
2,28760	1,66074	137,746
3,47120	2,52019	137,736
2,19940	1,59687	137,732
2,35971	1,71323	137,735
2,94207	2,13584	137,748
1,61191	1,17020	137,747
2,10633	1,52921	137,740
2,19682	2,11740	137,755
2,37290	1,72276	137,738
1,84822	1,34175	137,747
5,66647	4,11360	137,750
3,52670	5,56010	137,756
4,31690	3,13430	137,731
3,36635	2,44385	137,748
3,46347	2,51415	137,759
	Mittel	137,745

Aus sämtlichen 15 Versuchen berechnet sich das Atomgewicht Ba = 137,427.

Richards verwirft die Resultate der ersten zwei Versuche, doch wird das Resultat dadurch nicht geändert.

b) Ermittelung des Verhältnisses zwischen Bariumbromid und Silberbromid.

$BaBr_2$ g	AgBr g	100 AgBr : x$BaBr_2$
2,28760	2,89026	79,149
3,47120	4,38635	79,136
3,81086	4,81688	79,133
2,35971	2,98230	79,124
2,94207	3,71809	79,129
2,10633	2,66191	79,128
2,91682	3,68615	79,129
2,37290	2,99868	79,131
1,84822	2,33530	79,143
1,90460	2,40733	79,116
5,66647	7,16120	79,127
3,52670	4,45670	79,133
2,87743	3,13644	79,127
3,46347	4,37669	79,135
	Mittel	79,132

Aus dieser Reihe folgt das Atomgewicht Ba = 137,431.

Aus beiden Reihen ergibt sich das Mittel Ba = 139,429.

In seiner zweiten großen Arbeit ging Richards[15]) vom Chlorbarium aus. Er verwendete die größte Sorgfalt, um ein spektroskopisch reines Material zu erhalten und bereitete das Chlorid nach verschiedenen Methoden. Er studierte sorgfältigst die Änderung der Zusammensetzung, resp. der Neutralität des Chlorids beim Erhitzen. In bezug auf die sehr lehrreichen Einzelheiten muß ich wiederum auf die mustergültige Originalabhandlung verweisen.

a) Ermittelung des Verhältnisses zwischen dem Chlorbarium und dem Chlorsilber.

In der ersten Versuchsreihe wurde das Chlorbarium bei dunkler Rotglut in Luft oder Stickstoff geglüht, in der zweiten Reihe wurde es im Chlorwasserstoffstrome geschmolzen, in der dritten Reihe wurde das kristallisierte Dihydrat gewogen und daraus das Gewicht des wasserfreien Chlorids berechnet, nachdem in zwei Proben des Salzes durch Schmelzen im HCl-Strome der Wassergehalt des Dihydrats ermittelt worden ist.

Beim Wägen des Chlorsilbers wurden auch die geringen, in das Filtrat gelangenden Mengen desselben berücksichtigt. Die Gewichte sind selbstverständiich auf den luftleeren Raum reduziert.

	$BaCl_2$	AgCl	2AgCl : $BaCl_2$ = 100 : x	Atomgewicht Ba
1. Reihe.	6,3697	8,7673	72,653	137,435
	3,7765	5,1979	72,654	137,440
	3,5846	4,9342	72,648	137,423
	1,5085	2,0765	73,646	137,417
	3,2163	4,4271	72,650	137,429
		Mittel:	72,649	137,428
2. Reihe.	1,52384	2,09751	72,650	137,429
	5,36010	7,37610	72,669	137,481
	3,92244	5,39906	72,650	137,429
		Mittel:	72,6563	137,446

3. Reihe. $BaCl_2$	AgCl	$2AgCl:BaCl_2$ = 100:x	Atomgewicht Ba
5,79123	8,2189	72,6524	137,435
3,28410	4,5199	72,6587	137,444
		Mittel: 72,6555	137,444

Aus diesen drei Reihen ergibt sich im Mittel das Atomgewicht Ba = 137,439. (100 AgCl = 72,6531 $BaCl_2$).

b) Bestimmung des Verhältnisses zwischen Chlorbarium und Silber.

Da das Chlorsilber in den Flüssigkeiten, aus denen dasselbe gefällt wurde, in bedeutendem Grade löslich ist, was bekanntlich von Pelouze, Marignac, Dumas u. a. nicht berücksichtigt und erst von Mulder und Stas entdeckt wurde, so wurde bei der Bestimmung des Endpunktes besondere Rücksicht auf diese Löslichkeit genommen.

In der ersten Reihe wurde die über dem Chlorid stehende Flüssigkeit mit Silberionen und Chlorionen „hin und zurück" titriert und das Mittel zwischen diesen beiden Enden als definitiver Endpunkt angenommen.

In der zweiten Reihe wurde ein geringer Silberüberschuß hinzugefügt, die Filtrate von der Hauptsilbermenge abgedampft und von der geringen Menge des darin gelöst gewesenen Chlorsilbers abfiltriert. Aus dem nun erhaltenen Filtrate wurde das Silber als Bromsilber gefällt und gewogen und der aus seinem Gewicht berechnete Silberüberschuß von der angewandten Menge Silber abgezogen.

In der dritten Reihe wurde das Filtrat vom Chlorsilber in zwei Teile geteilt. Aus der einen Hälfte wurde nach dem Eindampfen mit Bromwasserstoffsäure das Bromid erhalten, aus der anderen mit Silbernitrat das Chlorsilber. Die geringen Mengen Brom- und Chlorsilber wurden „durch Reduktion und Benutzung der Volhardschen Methode bestimmt". (?)

In der vierten Reihe wurde das Verhältnis zwischen den in der Lösung verbliebenen Chlor- und Silberionen mittels des später beschriebenen „Nephelometers", d. i. aus der nach Zusatz von Silber- und Chlorionen beobachteten relativen Trübung bestimmt:

	$BaCl_2$	Ag	$2Ag:BaCl_2$ = 100:x	Atomgewicht Ba
1. Reihe.	5,9717	6,1872	96,517	137,431
	5,4597	5,6580	96,495	137,383
	3,4728	3,5988	96,499	137,389
	9,0726	9,4010	96,507	137,408
	0,6950	0,7199	96,541	137,482
			Mittel: 96,511	137,419
2. Reihe.	6,36974	6,59993	96,512	137,419
	5,36010	5,55229	96,539	137,476
	3,92244	4,06380	96,522	137,440
			Mittel: 96,524	137,445
3. Reihe.	4,2815	4,4355	96,528	137,453
	2,6488	2,7440	96,531	137,459
	5,9712	6,1865	96,520	137,436
	3,2841	3,4023	96,526	137,449
			Mittel: 96,526	137,449

4. Reihe. $BaCl_2$	Ag	$2Ag : BaCl_2 = 100 : x$	Atomgewicht Ba
6,50022	6,7342	96,525	137,448
10,23365	10,6023	96,523	137,442
	Mittel:	96,524	137,445
	Gesamtmittel:	96,5204	137,439

Aus diesen vier Versuchsreihen ergibt sich das Atomgewicht des Bariums Ba = 137,439.

Wie ich oben unter 3., 4., 6. und 7. angeführt habe, bedienten sich Pelouze, Marignac und Dumas der Gay-Lussacschen Titriermethode mit einer Silberlösung von bekanntem Silbergehalt, um die Menge des Chlors im Chlorbarium zu bestimmen, also einer Methode, welche im Prinzip auch von Richards angewandt wurde. Die genannten Chemiker setzten die Silberlösung zu der Chloridlösung so lange zu, bis die Grenze der Chlorsilberfällung erreicht war. Mulder und Stas zeigten bekanntlich, daß dabei mehr Silber verbraucht wird als dem in Lösung befindlichen Chlor entspricht, da das Chlorsilber in der über demselben stehenden Flüssigkeit löslich ist. Je nachdem, ob das Silberchlorid weniger lange geschüttelt wurde, also flockig ist, oder länger geschüttelt wurde und pulverig ist, löst ein Liter Wasser 10 mg bis 1,5 mg AgCl auf. Es muß nun auf jedes in Lösung vorhandene Ag- oder Cl-Ion die dreifache Menge Ag-Ionen (oder Cl-Ionen) zugesetzt werden, um die Grenze der Fällbarkeit des Chlorsilbers zu erreichen. Die Löslichkeit des Chlorsilbers erreicht bei dieser Art der Fällung selten den von Kohlrausch beobachteten Minimalwert, erstens deshalb, weil das flockige Chlorsilber löslicher ist, als das pulverförmige. Zweitens wird das Chlorsilber bei dem angeführten Grenzzustande, wenn seine Ionen aus der gelösten Form in die ungelöste Form (AgCl) übergehen, in einem Zustande der feinsten Verteilung (Opalisation) ausgeschieden, der wahrscheinlich metastabil ist, was eine gewisse Übersättigung der Lösung mit sich bringen könnte. Sollte das AgCl etwa kolloidal sein? Dieses interessante Problem bedarf noch einer Aufklärung.

In welcher Weise der angeführte Mehrverbrauch von Silber auf das Atomgewicht des Bariums sich äußert, läßt sich leicht aus den von Richards auf Seite 119 seiner zweiten Abhandlung angeführten Versuchsdaten berechnen, welche bei Gelegenheit der Bestimmung des Verhältnisses $BaCl_2 : 2Ag$, erste Reihe, Stas' zweite Methode, erhalten wurden. Ich setze neben die Data von Richards die Silbermengen, welche Richards selbst nach der alten Methode verbraucht hat, um das „Silberende" zu erreichen und daneben die nach der alten Methode berechneten Atomgewichte. $\triangle$ ist der Unterschied zwischen den extremen Silbermengen, d. i. zwischen dem „Chlorende" und dem „Silberende" und die von Richards verbrauchte Menge Silber plus $\frac{\triangle}{2}$ gibt das alte Silberende an:

$BaCl_2$ Richards	Ag Richards	$\triangle$ Richards	Ag Alte Methode	Atomgewicht des Ba Richards	Atomgewicht des Ba Alte Methode
5,9717	6,1872	0,0032	6,1888	137,431	137,376
5,4597	5,6580	0,0140	5,6650	137,383	137,120
3,4728	3,5988	0,0050	3,6013	137,389	137,246
9,0726	9,4010	0,0160	9,4090	137,409	137,230
0,6950	0,7199	0,0029	0,72135	137,482	137,063

Der Vergleich der letzten zwei Reihen der Atomgewichtszahlen wirft ein klares Licht darauf, warum Pelouze, Marignac und Dumas das Atomgewicht des Bariums mittels der Gay-Lussacschen Methode zu niedrig und ungleich groß finden mußten.

Richards bestimmte noch vorher die Menge des aus Chlorbarium zu erhaltenden Bariumsulfats und fand, daß 100 Teile $BaCl_2$ · 112,073 Teile Bariumsulfat lieferten. Er findet jedoch, daß sich dabei die verschiedenen Fehler nahezu kompensieren, so daß das Resultat Ba = 137,43 zufällig dem wirklichen Wert nahe kommt. Die Zahl besitzt keine größere Genauigkeit als 0,2. Er führt die experimentellen Daten nicht an, doch finden sich dieselben bei Clarke[16]) mitgeteilt.

Aus sämtlichen Versuchsreihen von Richards ergeben sich vier Mittelwerte für das Atomgewicht des Bariums:

	Atomgewicht	Auswahl von Richards
1. $BaCl_2 : 2AgCl$	137,439	137,445
2. $BaCl_2 : 2Ag$	137,439	137,446
3. $BaBr_2 : 2AgBr$	137,431	137,439
4. $BaBr_2 : 2Ag$	137,427	137,435
Gesamtmittel:	137,434	137,441

Obwohl Richards selbst aus seinen vertrauenswertesten Resultaten das Mittel Ba = 137,44 zieht, so finden wir in den von ihm herausgegebenen Atomgewichtstabellen[17]) als Atomgewicht des Bariums die auch aus unserer Berechnung sich ergebende Zahl Ba = 137,43 angeführt, so daß wir derselben den Vorzug geben müssen.

Bei der Korrektur erfahre ich, dass Richards und Wells soeben das Atomgewicht des Chlors zu Cl = 35,467 gefunden haben. (Bisher nahm ich mit Richards die Stassche Zahl Cl = 35,455 an). Mit dieser neuen Zahl berechnen sich aus den obigen Verhältnissen 1. und 2. die folgenden Atomgewichtszahlen:

1. $BaCl_2 : 2AgCl$ Ba = 137,431 (früher 137,439)
2. $BaCl_2 : 2Ag$ Ba = 137,415 (! früher 137,439)

Es bleiben, wie früher, ungeändert:

3. $BaBr_2 : 2AgBr$ Ba = 137,431
4. $BaBr_2 : 2Ag$ Ba = 137,427

Gesamtmittel: Ba = 137,426 (früher 137,434).

Die zweite Dezimalstelle der früheren Zahl Ba = 137,43 bleibt also unverändert.

Übersicht.

Chemiker	Jahr	Verhältnis	Atomgew. Ba =
Berzelius	1818	$BaCl_2 : 2AgCl$	136,8
		$BaCl_2 : BaSO_4$	135,6
Turner	1829	$BaCl_2 : BaSO_4$	135,4
		$BaCl_2 : 2AgCl$	137,3
		wahrscheinlichste Zahl	137,45
Turner	1833	$Ba(NO_3)_2 : BaSO_4$	137,0
Pelouze	1845	$BaCl_2 : 2Ag$	137,30
Marignac	1848	$BaCl_2 : 2Ag$	137,09

Struve	1851	$BaCl_2 : BaSO_4$	137,0
Marignac	1858	$BaCl_2 . 2H_2O : 2Ag$	137,22
		$BaCl_2 : BaSO_4$	137,04
Dumas	1859	$BaCl_2 : 2Ag$	137,00
Richards	1893	$BaBr_2 : 2Ag$	137,43
		$BaBr_2 : 2AgBr$	137,43
		$BaCl_2 : 2AgCl$	137,44
		mit dem neuen Wert Cl = 35, 467	137,43
		$BaCl_2 : 2Ag$	137,44
		mit dem neuen Wert Cl = 35, 467	137,42
		$BaCl_2 : BaSO_4$	137,43 ±0,2
Richards		Gesamtmittel	137,43

Das Atomgewicht des Bariums ist demnach

Ba = 137,43 (I—II),

d. i. mit einer kleinen Unsicherheit in der zweiten Dezimalstelle.

Die internationale A.-G.-Kommission hat die zweite Dezimalstelle gestrichen und setzt Ba = 137,4.

---

1) Allgemeine Bemerkungen über Atomgewichte siehe bei Beryllium S. 26.
2) Berzelius, Gilb. Ann. **1**, 267—287, 1811; Schweigger **23**, 117, 118; Pogg. Ann. **8**, 189. Siehe auch seine Atomgewichtstabellen.
3) Wollaston, Phil. Trans. 1814, 20.
4) Turner, Phil. Trans. 1829, 296.
5) Turner, Phil. Trans. 1833, 538.
6) Thomson, System of Chemistry **1**, 426, 1831.
7) Salvétat, Compt. rend. **17**, 318.
8) Pelouze, Compt. rend. **20**, 1047
9) Marignac, Arch. Sc. Phys. Nat. **8**, 271. Besser zugänglich in Oeuvres complètes **1**, 219.
10) Struve, Lieb. Ann. **80**, 204.
11) Andrews, Brit. Assoc. Rep. 1852.
12) Marignac, Archives Soc. Phys. Nat. **1**, 209. Besser zugänglich in Oeuvres complètes **1**, 559.
13) Dumas, Ann. Chim. Phys. (3), **55**, 129; Lieb. Ann. **113**, 22.
14) Richards, Proc. Amer. Acad. **28**, 1893; Zeitschr. f. anorg. Chem. **3**, 441 bis 471, 1893.
15) Richards, Proc. Amer. Acad. **29**, 55, 1803; Zeitschr. anorg. Chem. **6**, 89 bis 127, 1894.
16) Clarke, Recalculation, New Edition. S. 123.
17) Richards, Proc. Amer. Acad. April 1901.

Brauner.

Radium.

Das Radium ist bisher fast ausschließlich hinsichtlich seiner interessantesten, physikalischen Eigenschaft, der Radioaktivität, studiert worden. Gerade diese Eigenschaft aber empfiehlt es sich in einem besonderen Kapitel zu besprechen, in welchem alle radioaktiven Stoffe im Zusammenhang abgehandelt werden sollen. An dieser Stelle sollen daher nur die wenigen Tatsachen aufgeführt werden, welche im übrigen zur Charakterisierung dieses kostbaren Stoffes, der noch niemals in größerer Menge als einigen Dezigrammen in den Händen eines Forschers vereinigt war, dienen können.

Das Radium ist im Jahre 1898 von P. und S. Curie in Gemeinschaft mit G. Bémont[1]) entdeckt worden. Die Entdeckung war eine Folge der von dem Ehepaar Curie gemachten Beobachtung, daß manche Uranmineralien mehrfach stärker radioaktiv sind, als das Uran selbst. Dadurch wurden sie veranlaßt zu untersuchen, ob in diesen Mineralien nicht noch unbekannte Stoffe von stärkerem Strahlungsvermögen enthalten wären. Diese Vermutung fand sich bestätigt und insbesondere erwies sich das aus diesen Mineralien abgeschiedene Barium, das übrigens nur in äußerst geringer Menge darin vorkommt, stark und konstant radioaktiv.

Das Radium ist bisher nur als Begleiter des Urans in Mineralien aufgefunden worden und zwar scheint[2]) der Gehalt der Gesteine an Radium direkt von dem Urangehalt abhängig zu sein. Beobachtungen von Elster und Geitel[3]) über die Radioaktivität des Erdbodens machen es allerdings sehr wahrscheinlich, daß das Radium spurenweise in der festen Erdrinde überall enthalten ist. Die Radioaktivität der Thermalquellen berechtigt zu der Vermutung, daß der Radiumgehalt der Erdrinde nach dem Inneren hin zunimmt.

Zur Reindarstellung von Radiumsalzen hat bisher nur die Joachimsthaler Pechblende das Material geliefert. Dieses Mineral wird in größerem Maßstabe in der Joachimsthaler Hütte auf Uranverbindungen verarbeitet. Die Rückstände von dieser Fabrikation enthalten neben viel Gangart, Eisen-, Blei-, Kupfer-, Wismutsalzen u. a. m. eine sehr geringe Menge von radiumhaltigem Bariumsulfat. Zu dessen Abscheidung verfährt man so, daß man die ganze Masse zunächst mit Alkali auskocht, um den größten Teil der Sulfate zu zersetzen. Von diesen bleibt dabei im wesentlichen nur das Barium-Radiumsulfat unangegriffen. Den Laugrückstand zieht man mit Salzsäure aus, wobei die Oxyde der Schwermetalle und Kalk in Lösung gehen. Was ungelöst geblieben ist, wird nun zur Umwandlung des Barium-Radiumsulfats in Carbonat mit konzentrierter Sodalösung gekocht, die Lösung sorgfältig weggewaschen

und der Rückstand mit reiner, schwefelsäurefreier Salzsäure behandelt. Dabei geht das Gemisch der Barium-Radiumsalze in Lösung und wird nach den für Bariumsalze üblichen, analytischen Methoden gereinigt.

Nach den Angaben der Frau S. Curie[4]) soll eine Tonne der Joachimsthaler Rückstände bei solcher Behandlung 8 kg Barium-Radiumsalz liefern. Dieser Wert übertrifft aber die Durchschnittsausbeute noch um ein Vielfaches. Der Gehalt dieses Salzes an Radiumsalz ist noch sehr gering. Er beträgt schätzungsweise 0,3 Promille.[5])

Die Trennung des Radiums vom Barium gestaltet sich dadurch sehr schwierig, weil diese beiden Stoffe sich in allen chemischen Reaktionen durchaus gleichen. Wahrscheinlich bilden alle Salze der beiden Metalle in jedem Verhältnis Mischkristalle. Um solche durch Kristallisation zu trennen, muß man bekanntlich ein der fraktionierten Destillation nachgebildetes Fraktionierverfahren anwenden. Durch ein solches ist es Frau Curie gelungen, nach Verarbeitung mehrerer Kilo des Gemenges der Chloride in den schwerer löslichen Anteilen das Radiumchlorid soweit anzureichern, daß in den schließlich verbliebenen wenigen Dezigrammen Salz bei spektroskopischer Prüfung nur noch spurenweise Barium nachzuweisen war. Dieses Salz kann wohl als annähernd reines Radiumchlorid angesehen werden, obwohl ein sicheres Kriterium für den Reinheitsgrad fehlt. Übrigens gelingt die Anreicherung des Radiumbromids aus dem Gemenge mit Bariumsalz nach Giesel schneller als diejenige des Chlorids.

Das reinste, von Frau Curie gewonnene Radiumchlorid diente zur Ermittelung des Atomgewichtes. In dem wasserfreien Salz wurde der Chlorgehalt durch Wägung des aus der Lösung gefällten Chlorsilbers ermittelt. Unter der Voraussetzung, daß dem Salz bei seiner völligen Analogie mit dem Barium die Formel $RaCl_2$ zukommt, wurde das Atomgewicht im Mittel

$$Ra = 225$$

gefunden.

Radiumsalze färben die Flamme des Bunsenbrenners rot.[6]) Das Bunsenflammenspektrum zeigt zwei rote Bänder und eine helle, blaue Linie. Es ist von Runge und Precht[7]) eingehend untersucht worden, welche die Linie 4826 als charakteristischste hervorheben. Das Funkenspektrum haben Demarçay[8]) und Runge[9]) beschrieben. Hier zeigt sich als hellste Linie diejenige von der Wellenlänge 3814,7 im Ultraviolett. Durch Vergleich des Funkenspektrums mit demjenigen der übrigen alkalischen Erden finden Runge und Precht[10]) die Zugehörigkeit des Radiums zu dieser Elementengruppe zwar bestätigt, berechnen[11]) aber das Atomgewicht des Metalles zu 258.

Alle Salze des Radiums gleichen durchaus denen des Bariums und sind wohl durchweg mit ihnen isomorph. Für das Radiumbromid hat Rinne[12]) dies durch Messung bestätigt. Die Kristalle sind monoklin (1,4485 : 1 : 1,1749, $ac = 65^0 24'$). Löslichkeitsbestimmungen für Radiumsalze liegen zwar nicht vor, doch ergibt sich aus dem oben erwähnten Verhalten der Gemische von Radiumchlorid und -bromid mit den entsprechenden Bariumsalzen bei der Kristallisation aus wässrigen Lösungen, daß diese Radiumsalze schwerer löslich sein müssen als die zugehörigen Bariumsalze.

Im Gegensatz zu dem diamagnetischen Bariumchlorid ist das Radiumchlorid paramagnetisch. Seine Magnetisierungszahl[13]) beträgt $K = 1{,}05 \cdot 10^{-6}$.

Das Leitvermögen des Radiumbromids fanden Kohlrausch und Henning[14]) in Lösung von 1/12000- bis 1/20-normal völlig entsprechend den anderen alkalischen Erden. Die Ionenbeweglichkeit in Wasser beträgt unter Annahme des Atomgewichtes 225 für $^1/_2$ Ra 57,4.

Während das zur Trennung des Radiums vom Barium benutzte Verfahren, welches in der fraktionierten Kristallisation der Salze besteht, auf statischen Verhältnissen beruht, ist neuerdings auch ein dynamischer Unterschied zwischen den beiden Elementen aufgefunden worden. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Radium- und Bariumchlorid enthaltende, wässrige Lösung entsteht nach W. Marckwald[15]) ein Barium-Radiumamalgam, in welchem das Verhältnis von Radium zu Barium um ein Vielfaches größer ist als in der Lösung. Ganz analog beobachtete Coehn[16]), daß sich bei der Elektrolyse einer Radiumbariumchloridlösung unter Anwendung einer Quecksilber- bezw. Zinkamalgamkathode das Radium verhältnismäßig reichlicher als das Barium abscheidet.

Vielleicht wird sich auf dieses Verhalten in Zukunft eine bequemere Methode zur Tennung des Radiums vom Barium begründen lassen.

---

1) C. r. d. l'Acad des sciences **127**, 1215, 1898.
2) Mc. Coy, Ber. Deutsch. chem. Ges. **37**, 2641, 1904.
3) Physikalische Zeitschr. **5**, 11, 1903.
4) Ann. Chim. Phys. [7] **30**, 99, 1903.
5) F. Giesel, Ber. Deutsch. chem. Ges. **35**, 3608, 1902.
6) F. Giesel, Ber. Deutsch. chem. Ges. **35**, 3608, 1902. — Physik. Ztschr. **3**, 578, 1902.
7) Ann. der Physik [4] **10**, 655, 1903.
8) C. r. d. l'Acad. des sciences **121**, 716, 1899.
9) Ann. der Physik [4] **2**, 742, 1900.
10) Phys. Zeitschr. **4**, 285, 1903.
11) Vergl. das Kapitel über Spektralregelmäßigkeiten.
12) Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. 1903, 134.
13) P. Curie und Cheneveau, Soc. franç. de phys. 3. Avril 1903.
14) Verh. d. Deutsch. phys. Ges. **6**, 144.
15) Ber. Deutsch. chem. Ges. **37**, 88, 1904.
16) Ber. Deutsch. chem. Ges. **37**, 811, 1904. — Vergl. Wedekind, Chem.-Ztg. **28**, 269, 1904.

W. Marckwald.

Atomgewicht des Radiums [1]**,** Rd oder Ra = 225.

Dieses sehr seltene, nur in kleinen Mengen in der Form von Verbindungen zugängliche Element ist in bezug auf seinen chemischen Charakter nur sehr wenig studiert worden und aus demselben Grunde liegt sozusagen nur der erste Versuch einer Atomgewichtsbestimmung vor.

Im Jahre 1899 fand Frau Curie [2]), welche Ende 1898 das Radium entdeckte, nachdem sie eine größere Quantität radiumhaltiges Bariumchlorid bereitet hatte, durch Bestimmung seines Chlorgehalts, daß das „Atomgewicht" oder besser Verbindungsgewicht des in demselben enthaltenen Gemisches der Elemente R^{II} = 140,0, 140,9 beträgt und bei weiterer Reinigung auf R^{II} = 145,8 steigt.

Im Jahre 1900 trieb Frau Curie [3]) die Reinigung des bariumhaltigen Radiums viel weiter und gelangte zu Fraktionen, in welchen das Elementegemisch das „Atomgewicht" R^{II} = 173,6 bis 174 zeigte. Infolge der spektroskopischen Prüfung schien darin das Radium vor dem Barium etwas vorzuwalten.

Im Jahre 1902 erhielt Frau Curie [4]) durch möglichst weit getriebenes fraktioniertes Reinigungsverfahren eine geringe Menge Radiumchlorid, welches nach einer spektroskopischen Prüfung durch Demarçay eine so geringe Beimischung von Barium enthielt, daß sie auf die Atomgewichtsbestimmung keinen Einfluß ausüben konnte. Die bei dieser Atomgewichtsbestimmung erhaltenen analytischen Data wurden erst 1903 publiziert. [5])

Frau Curie bestimmte die Menge des Chlorsilbers, das sie aus dem bei 100° getrockneten wasserfreien (?) Radiumchlorid erhielt. Das Radiumchlorid gewann sie durch Eindampfen der wässrigen Lösung bei 100° und regenerierte es nach der ersten Bestimmung aus den durch Salzsäure vom Silber befreiten Filtraten zweimal. Sie bediente sich bei der Berechnung der etwas eigentümlichen Atomgewichte Ag = 107,8 und Cl = 35,4, wobei sie das Atomgewicht Rd = 225,3, 225,8 und 224,0 erhielt.

Ich habe die Resultate mit Ag = 107,93 und Cl — 35,455 umgerechnet.

$RdCl_2$ g	AgCl g	Atomgewicht Rd =
0,09192	0,08890	225,60
0,08936	0,08627	226,13
0,08839	0,08589	224,21
		Mittel: 225,31

Mit Recht hält Frau Curie den abgerundeten Wert Rd = 225 als etwa bis auf eine Einheit genau.

Brauner [6]) konnte schon Ende 1901 auf Grund von auf das periodische

System gestützten Betrachtungen vorhersagen, dass die bisher leere Stelle in der II. Gruppe der von Brauner als 10 bezeichneten Reihe vom Radium mit dem Atomgewicht 225 eingenommen werden wird (damals war die höchste erhaltene Zahl Rd = 174).

Watts[7]) studierte die Relationen zwischen den Wellenlängen der Spektra und den Quadraten der Atomgewichte und findet durch Vergleich der Spektra des Radiums und des Bariums, daß das Atomgewicht des Radiums Rd = 225,05 betragen muß. Aus dem analogen Vergleich mit dem Quecksilber findet er Rd = 224,63, im Mittel Rd = 224,89.

Runge und Precht[8]) finden dagegen durch Vergleich der harmonischen Spektrallinien mit den Atomgewichten, daß das Atomgewicht des reinen Radiums Rd = 257,8 sein muß. Dies ist eine Extrapolation mit ihren bekannten Schwächen, denn die genannten Forscher nehmen an, daß die Kurve, welche fast einer geraden gleichkommt, auch in ihrem oberen Ende in der gleichen Richtung wie in den unteren Teilen verläuft; doch ist nicht einzusehen, warum dies bei einem so „abnormen" Element wie das Radium, dessen spektrales Verhalten möglicherweise von anderen Atomschwingungen bedingt ist, als dasjenige der „normalen" Elemente mit kleinerem Atomgewicht unbedingt der Fall sein müßte. Meiner Ansicht nach sind die Spektra der in den paaren Reihen der II. Gruppe stehenden Elemente Be, Ca, Sr, Ba, Rd miteinander zu vergleichen, wie dies bei den unteren Gliedern Hartley tat (s. Beryllium), und nicht Mg, Ca, Sr, Ba, Rd, wie dies Runge und Precht taten.

Runge[9]) wendet sich scharf gegen die Schlußfolgerungen Watts. Die Diskussion wird fortgesetzt. Auch Rudorf[9a]) gelangt auf Grund von Spektralregelmäßigkeiten und vom Standpunkte des periodischen Systems zum Atomgewicht Rd = 225.

Wenn wir dem Radium das Doppelte des 112 betragenden H-Äquivalents zuschreiben, so geschieht es nur auf Grund von Analogien, da wir über diesen Punkt weder auf Grund des Gesetzes von Avogadro oder auf Grund des Verhaltens in Lösungen, noch auf Grund der Regel von Dulong und Petit urteilen können. Es scheint zwar, daß zwischen den Radium- und Bariumverbindungen Isomorphismus besteht, doch wissen wir darüber wenig.[9b]) Auch die oben angeführte Analogie der Spektra kann nicht als ein entscheidendes Argument für Rd = 225 angesehen werden. Dagegen geht die Analogie zwischen den Reaktionen des Radiums und des Bariums beinahe in Identität über, denn das Radium unterscheidet sich vom Barium bisher nicht qualitativ, sondern nur quantitativ, wie durch verschiedene Löslichkeit des Chlorids oder Bromids. Es liegt hier ein Fall wie bei den seltenen Erden vor, ohne daß man jedoch bisher versucht hätte, die Frage zu beantworten, welches von beiden Elementen die stärkere Basis gibt. Eine weitere Analogie ist die, daß das Radium in derselben Horizontalreihe steht mit anderen radioaktiven Elementen wie Th und U.

Ein wichtiges Argument zugunsten des Atomgewichts Rd = 225 lieferte die neuerdings veröffentlichte Arbeit von Kohlrausch und Henning[10]) über die Leitfähigkeit des Radiumbromids in wässriger Lösung. Das äquivalente Leitvermögen zwischen n/20 und n/12000 ist, unter Annahme von Rd = 225 normal und analog dem des Bariumchlorids. Λ ist etwa 125, woraus sich die Beweglichkeit des (halben) Radiumions ($^1/_2$ Rd) zu 57, ähnlich dem des $^1/_2$ Ba (56) und des Sr und Ca (53) ergibt. Dagegen würden sich mit dem Runge

und Prechtschen Wert Rd = 258 die viel unwahrscheinlicheren Werte Λ = 135 und die Beweglichkeit = 67 ergeben.

Das Atomgewicht des Radiums ist bis auf weiteres

Rd = 225 (III)

mit einer Unsicherheit in den Einheiten. Brauner.

---

1) Allgemeine Bemerkungen über Atomgewichte siehe beim Beryllium. S. 26.
2) Sklodowska-Curie, Compt. rend. **129**, 760—762.
3) Curie, Compt. rend. **131**, 382.
4) Curie, Compt. rend. **135**, 161.
5) Curie, Ann. chim. phys. (7), **30**, 140.
6) Brauner, Journ. der russ. phys. chem. Ges. **34**, 142; später in Zeitschr. anorg. Chem. **32**, 24.
7) Watts, Phil. Mag. (6), **6**, 64.
8) Runge u. Precht, Phys. Zeitschr. **4**, 285.
9) Runge, Phil. Mag. (6), **6**.
9a) Rudorf, Zeitschr. phys. Chem. **50**, 100, 1904.
9b) Vergl. Rinne, Centralbl. f. Mineralogie 1903, 134.
10) Kohlrausch u. Henning, Verh. d. dtsch. phys. Ges. **6**, 144—446 (1904).

Zink.

Zinkmetall. Das Zink, Zn = 65,4, als reines Metall seit einigen Hundert Jahren, in Legierungen, z. B. Messing, schon im Altertume bekannt, findet sich in der Natur sehr reichlich in Gestalt verschiedener Mineralien. In gediegenem Zustande sehr selten auftretend[1]), bildet es als Sulfid (Blende) Carbonat (Galmei), Silicat (Kieselzinkerz) und auch als Oxyd ergiebige Lager, an denen in Europa zwei Gebiete besonders reich sind: Oberschlesien und die deutsch-belgischen Grenzlande.

Die Gewinnung des Zn aus seinen Erzen richtet sich naturgemäß nach deren Zusammensetzung. ZnO kann durch Kohle reduziert werden, wobei Zn destilliert.[2]) Für die anderen Zn-Erze, Carbonat, Sulfid, Silicat, ist dasselbe Verfahren gebräuchlich, sie werden vor der Reduktion geröstet, dem Silicat kann zum Zwecke der Kieselsäurebindung CaO zugeschlagen werden. Außer diesem älteren Verfahren sind in neuerer Zeit elektrochemische Methoden aufgekommen, welche gute Ausnutzung der nötigen Energie gestatten. Es ist dafür zu sorgen, daß das Bad einerseits an $Zn^{\cdot\cdot}$-Ionen möglichst hoch konzentriert ist, sofern nicht dadurch die Beschaffenheit des abgeschiedenen Metalls ungünstig beeinflußt wird, anderseits müssen Wasserstoffionen möglichst verdünnt sein, damit sich nicht zuviel H_2 neben Zn abscheidet. Man benutzt daher nicht saure, sondern neutrale Lösungen, und profitiert überdies von dem Umstande, daß H_2 zu seiner Abscheidung an Zn-Kathoden einer erheblichen Überspannung bedarf, die ca. 0,7 Volt beträgt[3]); dadurch wird der zugunsten der H_2-Abscheidung bestehende Unterschied in den elektrolytischen Potentialen von Zn und H mehr als ausgeglichen. In alkalischen Zinkatlösungen, wo durch die geringe $H^{\cdot}$-Konzentration die H_2-Abscheidung noch erschwert wird, ist aber auch die Konzentration der $Zn^{\cdot\cdot}$-Ionen so klein[4]), daß die Verhältnisse wesentlich dieselben bleiben wie in neutraler Lösung.

Der Aufschluß der Erze für die Elektrolyse kann beim Oxyd und Carbonat durch Lösen in Säuren, beim Sulfid praktisch unter Oxydation erfolgen, um die Entwicklung von H_2S zu vermeiden. Als Oxydationsmittel kann z. B. Chlor dienen und, wenn man die Elektrolyse so leitet, daß das Cl an der Anode abgeschieden wird, wieder benutzt werden. Zu diesem Zwecke elektrolysiert man nicht wässriges, sondern geschmolzenes $ZnCl_2$.

Das rohe Zn zu reinigen, ist eine Aufgabe, die durch die Mannigfaltigkeit der beigemischten Stoffe einigermaßen kompliziert wird. Außer Pb, Fe, Cd enthält es häufig As und dessen Verwandte, in sehr kleinen Mengen auch andere Stoffe wie S und C. Die beiden letztgenannten Elemente sind bei niederen Temperaturen nicht merklich löslich in Zn, und daher vielleicht

nur mechanisch beigemischt, denn sie können durch Umschmelzen und sorgfältiges Filtrieren so gut wie völlig entfernt werden.[5]) As und P werden entfernt durch Destillieren mit KNO_3, wobei Zn übergeht, oder mit $MgCl_2$ oder NH_4Cl, wobei außer etwas $ZnCl_2$ die Chloride von P und As verdampfen[6]) oder durch Bildung von Alkaliverbindungen durch Schmelzen mit KOH oder Kalk.[7]) Pb empfiehlt Rontschewsky[8]) durch Elektrolyse einer Salzlösung, welche Chlorat enthält, als PbO_2 abzuscheiden.

Ein hochreines Zn stellten Mylius und Fromm[9]) dar. Fraktionierte Kristallisation entfernte Pb sehr schnell, Cd langsamer, Fe dagegen konzentrierte sich im Zn.[9a]) Durch Elektrolyse schon hochgereinigtes Metall enthielt dann nach Destillation im Vakuum mehr als 99,999 Proz. Zn. Die bei der Elektrolyse auftretende Schwammbildung soll nach Förster und Günther[10]) durch Zusatz von $(NH_4)_2S_2O_8$ vermieden werden.

Das metallische Zn besitzt ausgezeichnete Kristallisierfähigkeit und gehört, wie auch viele seiner Derivate, zu den polymorphen Stoffen, denn es kann reguläre oder hexagonale Kristalle bilden. Das gewöhnliche rohe Zn-Metall, wie es aus der Hütte oder dem Walzwerk kommt, scheint ein Gemisch von Kristallen und nichtkristallinen Partien zu sein, denn es zeigt eine gewisse Biegsamkeit. Durch Erhitzen auf 150° ändert sich dies und das Material wird hämmerbar, oberhalb 200° jedoch wieder so spröde, daß es im Mörser zerstampft werden kann. Es scheint dabei eine Umwandlung in den Zustand vollkommener Kristallstruktur zu erfolgen: ein Schluß, der dadurch bekräftigt wird, daß nach der Erhitzung das spez. Gewicht ein wenig zugenommen hat (s. u.).[11])

Duktil ist das Metall auch, wenn seine Schmelze sehr schnell abgekühlt wird, d. h. größtenteils amorph oder feinkristallin erstarrt.[11])

In regulären Kristallen erhielten das Zn G. Rose[12]) und Nicklès.[13]) Die anscheinend stabilere hexagonale Form weist äußerst nahe Isomorphiebeziehungen zu Cd auf. Das Verhältnis der Achsen beträgt $a:c = 1:1{,}356425$[14]) nach Williams und Burton, $1:1\cdot356$ nach Termier, oder, auf eine andere Grundform bezogen, $1:1\cdot6355$ nach Ortloff.

Das spez. Gewicht ist sehr häufig bestimmt worden. Sein Wert variiert mit dem Zustande, und daher schwanken ältere Angaben beträchtlich[15]), etwa zwischen 7,2 und 6,9 (6,861 Brisson, 6,925 Karsten, 7,18—7,11 Bolley, 7,24 Böckmann, 6,970 Schiff). Der Unterschied dürfte schon durch die Art des Erkaltens von geschmolzenem Zn verursacht werden, denn je langsamer das Erkalten, desto besser bilden sich die Kristalle aus, damit aber nimmt die Dichte zu. Wird das Metall gehämmert, gewalzt oder gepreßt, so steigt das spez. Gewicht und erreicht ungefähr den Wert 7,2.[16]),[15]) Erhitzen auf 300° bewirkt eine geringe Zunahme (von 7,1812 auf 7,1841.[17]) Man kann $d_{4°}^{20°}$ für ungepreßtes Metall zu 6,9225 annehmen.[18])

Geschmolzenes Zn ist schwerer als festes. Nach Nies und Winkelmann[19]) beträgt der Unterschied beim Schmelzpunkte 2 ‰.

Von der Temperatur hängt das spez. Volum in folgender Weise ab. Nach Kopp[20]) beträgt der kubische Ausdehnungskoeffizient pro Grad $\alpha = 8{,}9\cdot10^{-5}$ zwischen 10° und 40°, der lineare γ also $2{,}96\cdot10^{-5}$, während ältere Autoren fanden[20]): $3{,}10^{-5}$ (Smeaton), $2{,}97\cdot10^{-5}$ (Horner), 3,05 (Guyton-Morveau), $2{,}98\cdot10^{-5}$ (Daniell).

Fizeau[21]) fand bei 40⁰ $\gamma = 2{,}918 \cdot 10^{-5}$ und den Temperaturkoeffizienten $\frac{\triangle \gamma}{\triangle t^0} = -1{,}27 \cdot 10^{-8}$, so daß die Längenausdehnung zwischen 0^0 und 100^0 der Formel gehorcht:

$$l_t = l_0\,(1 + 2{,}918 \cdot 10^{-5}\,t - 1{,}27 \cdot 10^{-8} \cdot t^2).$$

Die Volumenausdehnung beträgt nach Matthiessen[22])

$$V_t = V_0\,(1 + 8{,}222 \cdot 10^{-5}\,t + 7{,}06 \cdot 10^{-8} \cdot t^2).$$

Das Zn ist auch im festen Zustande merklich plastisch, so konnte Spring[23]) zwei Metallstücke bei 385^0 unter ganz leichtem Drucke zusammenschweißen. Messungen über die Plastizität zwischen 150^0 und 250^0 hat Tammann[24]) publiziert. Durch die Kompression erwärmt sich das Metall.[24a])

Der Schmelzpunkt liegt bei $418{,}2^0$ (Stansfield[25])), $418{,}96^0$ (Heycock und Neville[26])), 419^0 (V. Meyer und Riddle[27])), 419^0 (Holborn und Day[28])), $421{,}23^0$ (Griffith[29])). Abgesehen von der letzten Zahl und einigen älteren Daten[30]) ist also die Übereinstimmung sehr gut.

Der Dampfdruck des Zn ist schon bei relativ niedriger Temperatur merklich, und die Sublimation des Metalls im Vakuum wurde schon bei 184^0 nachgewiesen.[31]) Unter Atmosphärendruck dagegen siedet Zn bei 930^0 (Violle[32])), 932^0 (Becquerel[30])), 920^0 (D. Berthelot[33])), 920^0 (Holborn und Day[34])), 916^0 (Callendar[35])), endlich nach einer rohen Messung 1040^0 (Deville und Troost[36])). Der letzte Wert ist vielleicht dadurch entstellt, daß in CO_2-Atmosphäre gearbeitet wurde, denn in H_2 fanden die Autoren Zahlen zwischen 916^0 und 948^0.

Barus[37]) variierte den Druck. Er fand den Siedepunkt bei t^0, wenn ein Druck von p mm Hg auf dem Dampfe lastete.

p	t^0	p	t^0	p	t^0
10	582	42	710	26	675
40	710	35	699	67	731
65	732	28	684	158	792
96	757	62	736	264	833
101	778	99	758	375	864
156	785	166	802	473	884
271	837	264	838	570	904
345	857	368	863	654	916
425	873	477	884	771	933
555	897	557	900		
764	933	653	914		
		773	925		

Im Dampfzustande ist das Zn von normaler Dichte, also einatomig[38]), und zwar schon vom Siedepunkte ab bis 1740^0. Die gefundenen Werte, bezogen auf $O_2 = 32$, sind 2,41 und 2,36 bei ca. 1400^0, während sich 2,25 berechnet.

Die spez. Wärme ist sehr häufig bestimmt worden. Die Versuche ergaben bei t^0

0,093 $t^0 = 33$ Kopp[39])
0,0935 $t^0 = 50$ Bunsen[40])
0,0956 $t^0 = 55$ Regnault[39])[40])
0,094 $t^0 - 50$ Dulong u. Petit[39])
0,102 $t^0 = 150$ „ „ [39])
0,0956 Person[41])
0,0836 $t^0 = -85$ Schmitz[42])
0,0931 $t^0 = +60$ „
0,105 $t^0 = 140$ bis 300 Le Verrier[43])
0,122 $t^0 = 300$ „ 400 „
0,096 $t^0 = 0$ „ 110 „
0,094 $t^0 = 100$ „ 18 Behn[44])
0,0893 $t^0 = +18$ bis -79 Behn
0.0798 $t^0 = -79$ „ -186 „
0,09547 Waterman[45])
0,0940 Kahlbaum, Roth und Siedler[46])
0,0938 $t^0 = 0$ bis 100 Tomlinson[46a].)

Die Temperaturabhängigkeit stellt sich dar als

$$w = 0{,}0883 + 44{,}10^{-6}\,t \quad \text{(Dulong und Petit)}$$
$$w = 0{,}0865 + 44{,}10^{-6} \quad \text{(Béde)}$$
$$w = 0{,}09070\,(1 + 48{,}95 \cdot 10^{-6}\,t) \quad \text{Naccari.}^{47)}$$

Am meisten Vertrauen verdienen wohl die Zahlen von Behn und Naccari.

Die Schmelzwärme fanden Heycock und Neville[48]) aus Bestimmungen der Gefrierpunkte von Zn-Legierungen unter Benutzung des Raoult-van 't Hoffschen Depressionssatzes zu 28,33 cal pro g. Auf anderem Wege ergaben sich die Werte 28[49]), 28,13.[50])

Die Verdampfungswärme des festen Zn fand sich zu 27 cal[51]) pro g.

Die Oberflächenspannung des geschmolzenen Zn maß Quincke.[51a])

Der spez. Widerstand für Elektrizität beträgt nach Dewar und Fleming[52]) bei 0° 5751 C.G.S.-Einheiten, der Temperaturkoeffizient $406{,}10^{-5}$ nach Dewar und Fleming, $402{,}10^{-5}$ nach Jaeger und Diesselhorst.[53])

Die Wärmeleitfähigkeit bei 0° (mm, mg, sec, Cent.-Grade) fand H. F. Weber (Landolt-Börnstein[54]) zu 30,56.

Der Brechungsexponent für Na-Licht beträgt nach Drude[55]) 2,12.

Die Schallgeschwindigkeit in Zn beträgt 3725 m pro sec.[56])

Kolloidales Zink. Zuerst hat Bredig[57]) bei Zerstäubungsversuchen mit Metallen, welche unedler als Wasserstoff sind, in Leitfähigkeitswasser wenigstens vorübergehend auch das Auftreten eines Zinkhydrosols, welches aber noch unbeständiger ist als das nach gleicher Methode gewonnene Cadmiumhydrosol, beobachten können. Später hat dann auch Billitzer[58]) durch Zerstäubung eines elektrolytischen Zinkniederschlags, der also eine für diesen Zweck besonders geeignete, sehr aufgelockerte Oberfläche besitzt, dieses Zinkhydrosol erhalten. Auch er hebt seine Unbeständigkeit hervor, welche bewirkt, daß sogar oft während des Versuchs Gelbildung eintritt (Lottermoser).

Zinkion. Das Zink bildet nur eine Reihe von Salzen, denn sein Ion tritt stets als zweiwertiges Kation auf. Es ist jedoch hochgradig befähigt zur Betätigung von Nebenvalenzen, indem das Kation $Zn^{\cdot\cdot}$ als ein Ion von verhältnismäßig geringer Elektroaffinität durch Addition von Neutralteilen und

vielleicht auch durch Selbstassoziation komplexe Kationen zu bilden vermag. Andererseits existiert auch eine Reihe mehr oder minder stark komplexer Zn-Anionen, von denen ZnO_2'' und $ZnCy_4''$ besonders wichtig sind.

Der Versuch, den Lösungsdruck des Zn zu bestimmen, scheint zuerst von Babinet unternommen worden zu sein, der in einer fast vergessenen Abhandlung[59]) Angaben über den Grenzdruck des aus Säuren entwickelten H_2 gemacht hat. Seine zahlenmäßigen Ergebnisse entfernen sich sehr weit von den später gewonnenen, es verdient aber Beachtung, daß seine vielleicht durch Berthollet beeinflußte theoretische Auffassung mit der heute herrschenden in allen wesentlichen Punkten übereinstimmt.

Genauer gelang die Bestimmung dieses Grenzdruckes Nernst und Tammann.[60]) Nach ihnen entwickelt Zn aus Lösungen der nachgenannten Anfangskonzentrationen (Äquiv. pro Liter) H_2 bis zum Drucke von p Atmosphären

H_2SO_4	+	$ZnSO_4$	p
0,13	+	1,3	18
0,11	+	1,2	23,5
0,29	+	1,7	25,6
0,20	+	0,36	57
0,35	+	1,15	29
0,34	+	1,16	40

Diese immer noch ziemlich ungenau bestimmten Drucke, die von den theoretisch zu berechnenden Gleichgewichtsdrucken (ca. 10^{18} Atm.) noch sehr weit entfernt sind, stellen sich durchaus nicht sehr rasch ein. Vielmehr zeigt gerade Zn in hohem Maße die Abhängigkeit der Entwicklungsgeschwindigkeit des H_2 aus Säuren von der Beschaffenheit des Materials, insbesondere von der Reinheit des Metalls. Nachdem diese Erscheinung schon vor langer Zeit beobachtet und diskutiert worden war[61]), haben neuerdings einige Forscher eingehende Studien unternommen. Die gebräuchlichste Auffassung ist diejenige, welche das Phänomen mit der Entladungsgeschwindigkeit des $H^{\cdot}$-Ions in Zusammenhang bringt. An einer Zn-Kathode bedarf es nämlich zur Entladung des $H^{\cdot}$-Ions einer gewissen Überspannung, da das Zn weit weniger als z. B. Pt befähigt ist, der sich ausbildenden H_2-Polarisation durch Wegschaffung des entladenen H_2 entgegenzuwirken. Ein Stück reines Zn kann daher seinen Lösungsdruck nicht voll entfalten, sondern ein erheblicher Teil davon wird zur Überwindung einer solchen Überspannung in dem kurzgeschlossenen Elemente — Zn-Anode — Flüssigkeit — H_2 an Zn-Kathode — verbraucht. Enthält das Stück dagegen Verunreinigungen, insbesondere Metalle, die edler sind als H_2, so bilden sich Lokalelemente aus, deren elektromotorische Kraft den Lösungsdruck des Zn unterstützt. Dazu kann kommen, daß das Fremdmetall eine größere Lösefähigkeit für H_2 besitzt; diese macht sich in einer Erleichterung der Blasenbildung geltend und dadurch erfährt die Gegenkraft der H_2-Polarisation eine Schwächung. Auf der Anschauung der Lokalelemente baut sich nun eine Theorie der Auflösungsgeschwindigkeit des Zn in Säuren auf[62]), welche sich den Erscheinungen gut anschließt, vielleicht aber noch einiger Ergänzungen bedürfen wird. Denn es darf einerseits vermutet werden, daß nicht lediglich die Reinheit, sondern auch die sonstige Beschaffenheit des Metalls in Frage kommt, z. B. hat man eine auch anderwärts beobachtete „Induktionszeit“ im Anfange des Prozesses festgestellt, die zum Teil in der Oberflächenbeschaffenheit des Metalls begründet sein dürfte. Andererseits aber nimmt die Theorie

nicht Bezug auf die Eigenschaften der Flüssigkeit, während manche Gründe dafür sprechen, daß auch diese eine Rolle spielen. Insbesondere müssen die Diffusionsverhältnisse, die mit der Viskosität in Zusammenhang stehen, ferner die Löslichkeiten der entstehenden Salze u. a. Berücksichtigung finden. In allerletzter Zeit hat E. Brunner[62a]) diesen Verhältnissen theoretische Betrachtungen gewidmet, die ihn zu dem Schlusse führen, daß die Palmaersche Theorie nicht genügt.

Der von Spring und van Aubel[62b]) durch Extrapolation gezogene Schluß, daß die Auflösungsgeschwindigkeit bei —70° den Wert 0 annehme, darf nicht als streng richtig gelten. Denn wäre sie bei dieser oder überhaupt irgendeiner Temperatur oberhalb des absoluten Nullpunktes absolut gleich Null, so dürfte Zn dort keine Potentialdifferenz z. B. gegen HCl zeigen, eine Konsequenz, deren Unwahrscheinlichkeit wohl klar hervortritt und auch durch den experimentellen Befund in dem analogen Falle des Na (nach Pictet und Dorn und Völlmer) sehr nahe gelegt wird.

Was nun den Lösungsdruck des Zn betrifft, wie er aus elektrischen Messungen festgestellt werden kann, so dürfte sich kaum ein zweites Metall finden, das so oft in den verschiedensten Lösungen untersucht worden wäre als Zn. Daß das Metall, soviel bekannt ist, stets als zweiwertiges Ion in Lösung geht, muß bei Anwendung der Nernstschen Formel beachtet werden. Zur Charakterisierung des Lösungsdruckes in wässriger Lösung ist von Wilsmore[62c]) folgende Tabelle zusammengestellt worden, die unter c die Konzentration in Äquivalenten, unter π die gefundene, unter π' die berechnete Potentialdifferenz angeben, welche Zn gegen die Lösung zeigt. Die Ionenkonzentration z ist aus Leitfähigkeitsmessungen geschätzt.

Zn in $ZnSO_4$ c	z	π	π'	Beobachter
6,22	0,22?	(0,508?)	0,512	
4,0	0,204	(0,523)	0,513	Wright u. Thompson
3,0	0,20	0,529	0,513	"
1,0	0,114	0,524	0,520	B. Neumann
0,11	0,022	0,537	0,541	Wright u. Thompson
1,0		0,522		Labendziński.[112])

Zn in $ZnCl_2$ c	z	π	π'	Beobachter
26,7	0,53?	0,495?	0,501?	Helmholtz
1,18	0,27	0,510	0,509	Chrustschoff u. Sitnikoff
1,18	0,27	0,522	0,509	Czapski
1,1	0,26	0,506	0,510	Wright u. Thompson
1,0	0,24	0,502	0,511	B. Neumann
0,28	0,089	0,508	0,523	Wright u. Thompson
1,0		0,502		Labendziński.[112])

Betreffs der zahlreichen anderen Ergebnisse kann einerseits auf die Abschnitte der einzelnen Zn-Salze verwiesen werden, andererseits diene zur Orientierung die Literaturzusammenstellung der Anmerkung.[62d])

Umfangreiche Potentialmessungen von Speyers[63]) an Ketten mit einem homogenen Elektrolyten in Lösung zwischen den Elektroden Zn und Hg sind wegen mangelnder Definition der Zink- und Quecksilber-Ionenkonzentration nicht diskutabel.

Der Potentialsprung $Zn—H_2SO_4$ (m Äquiv. pro Liter) beträgt, wenn n Mol $ZnSO_4$ zugesetzt sind[62c]),

n	m	π	n	m	π
1	0	0,498	2	0	0,541
1	0,001	0,508	2	0,001	0,503
1	0,01	0,504	2	0,01	0,532
1	0,1	0,501	2	0,1	0,526

Die Lösungswärme für 1 Äquiv. = $^1/_2 Zn^{\cdot\cdot}$ in $^1/_2 H_2SO_4$ aq beträgt 18865 cal, in HCl aq 17100 cal.[64])

Was das spez. Volum der Zn-Salze in wässriger Lösung betrifft, so berechnet sich für 19,5°, auf H_2O von 19,5 bezogen, daß Lösungen von 1 Mol Salz in 1000 g H_2O folgende spez. Volumina v zeigen

	v	V	φ	ψ
$ZnCl_2$	0,8993	0,344	0,445	0,331
$ZnBr_2$	0,8796	0,237?	0,417	0,337?
ZnI_2	0,8026	0,213	0,410	0,338
$ZnSO_4$	0,8658	0,294	0,428	0,330
$Zn(NO_3)_2$	0,8636	?	?	?
$Zn(CH_3COO)_2$	0,9036	0,543	0,639	0,413

Die spez. Volumina der Komponenten bei derselben Temperatur sind 1 für H_2O und V für die wasserfreien Salze. Die Kontraktion beträgt also $1 + V - v = \varphi$ absolut oder $\frac{\varphi}{1 + V} = \psi$ relativ. (Vgl. die einzelnen Salze.)

Wenn ein Mol $^1/_2 Zn^{\cdot\cdot}$-Ion im Liter enthalten ist, so zeigt eine Zn-Elektrode den Potentialsprung 0,493 Volt gegen die Lösung[65]), so daß also dem Lösungsdruck bei 18° etwa eine Lösung von $4{,}10^{17}$ Mol $^1/_2$ Zn pro Liter das Gleichgewicht halten würde, die einen osmotischen Druck der Zn-Ionen von $9{,}10^{18}$ Atmosphären aufweisen müßte (Lösungsdruck).

Ionisierungswärme. Der Übergang von 1 Mol $^1/_2$ Zn in 1 Mol $^1/_2 Zn^{\cdot\cdot}$-Ion entwickelt 16300 cal nach Ostwalds[66]) Berechnung.

Beweglichkeit. Die Beweglichkeit des Zn-Ions kann aus Überführungszahlen berechnet werden. Wie später zu sehen ist, hat sich für $^1/_2$ Zn die Beweglichkeit in unendlicher Verdünnung bei 18° gefunden:

Aus:	u $^1/_2 Zn^{\cdot\cdot}$
$^1/_2 ZnCl_2$	44
$^1/_2 ZnBr_2$	45
$^1/_2 ZnI_2$	45

Kohlrausch[67]) nimmt an

$$u_{^1/_2 Zn^{\cdot\cdot}} = 46\ (1 + 0{,}0256\ (t - 18) + 0{,}000133\ (t - 18)^2).$$

Als analytisch verwertbare Reaktionen des $Zn^{\cdot\cdot}$-Ions werden benutzt die Fällung als Sulfid in neutraler oder schwach saurer Lösung, die Fällung als Oxyd resp. Hydroxyd, welche quantitativ erfolgt, wenn kein großer Überschuß von Alkali vorhanden ist, oder als Gemisch von Hydroxyd und Carbonat, das sich bei dem Zusatze von Alkalicarbonat zu einer $Zn^{\cdot\cdot}$-Salzlösung ausscheidet. Weiterhin können unter gewissen Kautelen das Cyanid und das Rhodanid, besonders aber das Zinkeisencyanid quantitativ niedergeschlagen werden. In Analogie zum Mg kann es auch als Ammonzinkphosphat für quantitative Zwecke gefällt werden.

Als Wägungsformen sind gebräuchlich ZnO (aus $Zn(OH)_2$, $ZnCO_3$ etc.), ZnS, $ZnSO_4$, $Zn_2P_2O_7$, $Zn(CNS)_2$.

Die maßanalytischen Verfahren der Technik bedienen sich teils der Fällung mit Alkalisulfid oder Thiosulfat, teils mit Hydroxyd. Man hat auch vorgeschlagen, Zn als $HgZnCy_4$ zu fällen und den Rest des Cyanids mit Ag zu titrieren.

Sehr gut läßt sich Zn trotz seines hohen Lösungsdruckes auch aus wässriger Lösung elektrolytisch abscheiden. Um gute Kohärenz zu erzielen, wählt man für das Bad Salze mit geringer aktueller Zn-Ionenkonzentration, wie Phosphat, Acetat, Formiat, Tartrat, Citrat, Laktat, Oxalat, meist als Ammondoppelsalze etc., auch Ammondoppelsulfat, am besten jedoch solche Stoffe, die hochkomplexe Zn-Anionen enthalten, wie K_2ZnCy_4 oder auch K_2ZnO_2. —

Auch kann man als Kathode Hg benutzen, da dann die Entladespannung des Zn bedeutend kleiner, die des H größer ist.[68])

Zinkhaloide. Es sind bekannt

ZnF_2	$ZnCl_2$	$ZnBr_2$	ZnJ_2	$ZnCy_2$	$Zn(CNS)_2$
—	$ZnCl_2 \cdot H_2O$	—	—	—	—
—	$2ZnCl_2 \cdot 3H_2O$	—	—	—	—
—	$ZnCl_2 \cdot 2H_2O$	$ZnBr_2 2H_2O$	$ZnJ_2 2H_2O$	—	—
—	$2ZnCl_2 \cdot 5H_2O$	—	—	—	—
—	$ZnCl_2 \cdot 3H_2O$	$ZnBr_2 \cdot 3H_2O$	—	—	—
$ZnF_2 \cdot 4H_2O$	$ZnCl_2 \cdot 4H_2O$	—	$ZnJ_2 \cdot 4H_2O$?	—	—

	Schmp.	Sp.	Sp. Gew.	Molarvol.	Krist.	Bildgsw.
ZnF_2	734°	?	4,84?	21,4	monokl.	140000
$ZnCl_2$	ca. 290°	730°	2,91	46,9	hexag.	97210
$ZnBr_2$	394°	650°	3,64?	61,9	rhomb.	75930
ZnJ_2	446°	?	4,70	68,0	regul.	49230

	Lösgsw.	Löslichk.	Zers.-Sp.	Ionenkonzentration I	II
ZnF_2	?	$1{,}10^{-7}$?	2,73	?	?
$ZnCl_2$	+ 15630	0,61	2,187	0,37	0,48
$ZnBr_2$	+ 15030	0,47	1,763	?	?
ZnJ_2	+ 11310	0,25	1,290	?	?

Anmerkungen.

Bildungswärme: bei 18° für den Zustand der Elemente bei dieser Temperatur.

Lösungswärme: bei 18° für hohe Verdünnung.

Löslichkeit: bei 40° in Mol pro Mol H_2O.

Ionenkonzentration: I Aus Leitfähigkeit, II aus elektromotorischen Kräften für 1 Mol ZnX_2 pro Liter und $ZnX_2 = Zn^{\cdot\cdot} + 2X'$ berechnet.

Zersetzungsspannung: Differenz der Entladungsspannungen für $^1/_2 Zn^{\cdot\cdot}$ und Anion, wenn je ein Äquivalent Ion vorhanden.

Zinkfluorid. Das Zinkfluorid, $ZnF_2 = 103{,}4$, kennt man als Anhydrid und als Tetrahydrat. Pyrochemisch entsteht ZnF_2 aus ZnO und HF bei Rotglut, aus $ZnCl_2 + HF$ schon bei gewöhnlicher Temperatur. Bei 700° verdampft es in HF-Atmosphäre und erstarrt zu weißen Nadeln. In H_2 wird es reduziert, durch O_2 oder H_2O in ZnO übergeführt.[69]) Sein Schmelzpunkt

liegt bei 734°.[70]) Seine Kristallform, wenn es wie oben erhalten wird, ist monoklin (oder triklin?)[69]), das spez. Gewicht 4,84[69]) oder 4,556 bei 17°, 4,612 bei 12°[71]) (die Differenz der beiden letzten Zahlen scheint etwas groß).

Es ist ein schwer lösliches Salz, die gesättigte Lösung enthält nur etwa $5 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter[72]), dagegen wird es von Säuren wegen der Schwäche von HF leichter gelöst. Auch in Ammoniak löst es sich, wie andere Zn-Salze, leicht[73]), indem NH_3-haltige Kationen entstehen.

Seine Bildungswärme[74]) beträgt in wässriger Lösung bei 15°

$$[Zn]\,aq + 2\,[F] + aq = ZnF_2\,aq + 140000 \text{ cal.}$$

Die Neutralisationswärme ist

$$Zn(OH_2) + 2\,HF\,aq = ZnF_2\,aq + 25100 \text{ cal.}$$ [75])

Das Tetrahydrat, $ZnF_2 \cdot 4\,H_2O$, kristallisiert rhombisch[76]) mit dem spezifischen Gewichte $d_{10^\circ} = 2{,}567$ ($d_{12^\circ} = 2{,}535$).[71]) Es ist ebenfalls schwer löslich.

Man kann ZnF_2 durch Erhitzen mit PBr_3 in $ZnBr_2$ überführen[77]), jedenfalls weil PF_3 als sehr flüchtig aus der Reaktion entweicht, daher keine genügende Massenwirkung geltend machen kann.

Zinkchlorid. Das feste Zinkchlorid, $ZnCl_2 = 136{,}3$, wird gewöhnlich als eine geschmolzene Masse erhalten, die jedoch kristallinische Struktur erkennen läßt. Es ist jedoch auch kristallinisch zu gewinnen, und auch verschiedene Hydrate, die es im festen Zustande bildet, sind in Kristallform bekannt.

Das Anhydrid kristallisiert hexagonal, zeigt das spez. Gewicht $d_{4^\circ}^{25^\circ} = 2{,}907$, korrigiert für das Vakuum[78]) und schmilzt bei 262° nach Braun[79]), während Schultze[79]) fand, daß ganz reines, von ZnO, HCl, H_2O freies Salz bei 290°—297° erstarrt.

Es siedet bei 730°[80]) und hat im Dampfzustande die Dichte 4,53 bei 891° und 4,61 bei 907°, während sich für die Formel $ZnCl_2$ 4,70 berechnet.[81])

Die Bildungswärme beträgt $[Zn] + [Cl_2] \longrightarrow [ZnCl_2] + 97200$ cal[82]) oder 97210 cal.[83])

Ein Monohydrat, $ZnCl_2 \cdot H_2O$, isolierte Dietz[84]) aus 86prozentiger Lösung als sehr hygroskopische, dünne, sechsseitige Tafeln, die bei +28° z. T. schmelzen und $ZnCl_2$ abscheiden. Dies Salz ist unter gewöhnlichen Verhältnissen instabil.

$2ZnCl_2 \cdot 3H_2O$ erhielt zuerst wohl Schindler, später Engel[85]); Dietz[84]) erhielt es aus hochkonzentrierter Lösung bei 20°. Es bildet große Prismen und schmilzt bei 26° zu klarer Flüssigkeit.

Das Dihydrat, $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$, erhielten Engel[85]) und Dietz[84]) aus 79-prozentiger Lösung bei 0°, Étard[86]) bei —20°. Ganz neuen Ergebnissen zufolge existiert es nicht.[87]) [88a])

Der häufigst beschriebene dieser Stoffe ist das Trihydrat, $ZnCl_2 3H_2O$. Nach Engel[85]) entsprechen dieser Formel die aus 70,5prozentiger Lösung bei 0° entstehenden Kristalle. Ljubarski[88]) erhielt dasselbe bei —21°. Der Schmelzpunkt liegt bei 4° (Ljubarski[88])) resp. bei 7° (Dietz[84])).

Ferner beschreibt Dietz[84]) noch $2ZnCl_2 \cdot 5H_2O$ als große rhombische Platten, die bei 13° schmelzen, endlich entsteht unter —30° aus Lösung mit 65,4 Proz. Salz das Tetrahydrat $ZnCl_2 \cdot 4\,H_2O$.[88a])

Betreffs der Beständigkeitsgrenzen der vorgenannten Stoffe liegt folgendes Material vor. Lescoeur[89]) stellte im Vakuum bei 140° folgende Dampfdrucke p in mm Hg fest.

		p
$ZnCl_2 \cdot 2H_2O$ geschmolzen		ca. 230
" 1,2 "	und fest	" 145
" 0,85 fest		" 145
" 0,42 "		" 140
" 0,30 "		" 120
" 0,15 "		" 44

Weiterhin hat man die Löslichkeiten studiert. Dietz[84]) fand in 100 g der bei t⁰ gesättigten Lösung a Gramm $ZnCl_2$ resp. b Mol H_2O auf 1 Mol $ZnCl_2$. (* deutet den Schmelzpunkt der festen Phase an.)

$ZnCl_2$			$ZnCl_2 \cdot H_2O$			$2ZnCl_2 3H_2O$		
t⁰	a	b	t⁰	a	b	t⁰	a	b
+15	79,12	1,99	0	74,33	2,60	0	67,45	3,64
20	81,19	1,75	11	78,25	2,10	10	73,65	2,69
41	82,21	1,63	27	84,61	1,37	20	80,08	1,88
60	83,51	1,49				26*	83,43	1,55
100	86,01	1,23						

$ZnCl_2 2H_2O$			$2ZnCl_2 5H_2O$			$ZnCl_2 3H_2O$		
t⁰	a	b	t⁰	a	b	t⁰	a	b
0	67,56	3,62	0	67,42	3,65	—5	64,50	4,24
10	73,70	2,69	8	71,96	2,94	0	67,58	3,62
19*	79,07	2,00	13*	75,14	2,50	+7*	71,57	3,00

Da für tiefere Temperatur nur die zweifelhaften Zahlen Étards[85]) vorliegen, müssen diese hier angeführt werden.

t⁰	—10	—14	—20
a	56,5	55,4	54,7

Es folgt aus den Zahlen, daß steigende Temperatur wie meist so auch hier in das Gebiet niederer Hydrate führt, übrigens stellen die Ergebnisse die Individualität sämtlicher Hydrate noch nicht außer Zweifel, denn die Unterschiede sind gering.

Den Dampfdruck der an $ZnCl_2H_2O$ gesättigten Lösung fand Lescoeur[89]) zu p mm Hg.

t⁰	20	90	100	110	120	130	140	150	160
p	[<2]	22	35	57	86	118	145	193	258

Für die Beurteilung der Konstitution wäre der sichere Nachweis der Hydrate mit 3 und 5 $H_2O:2ZnCl_2$ von erheblicher Wichtigkeit; denn daraus ergäbe sich mit Notwendigkeit, daß $ZnCl_2$ mindestens in diesen Hydraten, aber wahrscheinlich auch sonst, zu Doppelmolekeln assoziiert ist, die nach dem Verteilungsgesetz auch in der Lösung, aus der sie sich abscheiden, zu endlichem Betrage vorhanden sein müssen. Für solche Selbstkomplexbildung sprechen auch eine Reihe von Messungen, die weiter unten zu behandeln sein werden.

Wässrige Lösung. Die Lösung des $ZnCl_2$ zeigt folgende spez. Gewichte, wenn in 100 g H_2O a Gramm $ZnCl_2$ gelöst sind.[90])

a	16,7	38,8	56,3	92,4
$d_{19,5}^{19,5}$	1,1331	1,2714	1,3677	1,5336

Dijken[128]) fand für c Gramm $ZnCl_2$ pro kg Lösung

c	$d_{16^\circ}^{16^\circ}$
0,5994	1,000560
2,3163	1,002163
5,0406	1,004708
9,8988	1,009243
19,4914	1,018228

Wenn das spez. Volum bei 19,5⁰ gleich 1 gesetzt wird, so ist[91]) bei t⁰

t⁰	a = 23,7	51,2	88,2	142,8
0	0,99300	0,99048	0,98943	0,98906
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,01012	1,01173	1,01224	1,01237
60	1,02234	1,02478	1,02537	1,02528
80	1,03658	1,03931	1,03962	1,03912
100	1,05255	1,05519	1,05495	1,05362

Der Wärmeausdehnungskoeffizient einer Lösung von c Mol $ZnCl_2$ pro Liter beträgt nach Forch[92]) α zwischen $t_1{}^0$ und $t_2{}^0$

$t_1{}^0$	$t_2{}^0$	c =	0,25	0,5	1
0	5	α =	$0{,}44 \cdot 10^{-4}$	$1{,}18 \cdot 10^{-4}$	$2{,}71 \cdot 10^{-4}$
5	10		$1{,}06 \cdot 10^{-4}$	$1{,}73 \cdot 10^{-4}$	$3{,}15 \cdot 10^{-4}$
10	15		$1{,}64 \cdot 10^{-4}$	$2{,}28 \cdot 10^{-4}$	$3{,}54 \cdot 10^{-4}$
15	20		$2{,}16 \cdot 10^{-4}$	$2{,}79 \cdot 10^{-4}$	$3{,}98 \cdot 10^{-4}$
20	25		$2{,}65 \cdot 10^{-4}$	$3{,}23 \cdot 10^{-4}$	$4{,}34 \cdot 10^{-4}$
25	30		$3{,}09 \cdot 10^{-4}$	$3{,}67 \cdot 10^{-4}$	$4{,}67 \cdot 10^{-4}$
30	35		$3{,}51 \cdot 10^{-4}$	$4{,}10 \cdot 10^{-4}$	$5{,}04 \cdot 10^{-4}$
35	40		$3{,}96 \cdot 10^{-4}$	$4{,}47 \cdot 10^{-4}$	$5{,}26 \cdot 10^{-4}$

$ZnCl_2$ ist in Lösung stark dissoziiert, zeigt dabei aber, wenn auch in schwächerem Grade als das entsprechende Cd-Salz, erhebliche Selbstkomplexbildung. Die Hydrolyse[93]) beträgt in $^1/_{168}$ normaler Lösung etwa 0,09%, in $^1/_{336}$ normaler etwa 0,12%.

Die osmotischen Methoden zeigen folgendes Bild. Aus der vorliegenden direkten Messung des osmotischen Druckes[94]) läßt sich nicht viel schließen, da sie nur relativ ausgeführt wurde.

Die Dampfdruckdepression bei 100⁰ beträgt Δp mm Hg für n Mol $ZnCl_2$ auf 1 kg H_2O[95])

n	0,5	1	2	3	4	5	6
Δp	9,2	18,7	46,2	75,0	107	153	195
$\frac{\Delta p}{p}$	0,0121	0,0246	0,0608	0,0988	0,141	0,202	0,257

Moser[96]) fand bei 20,2⁰ für n Gramm $ZnCl_2$ auf 1 kg H_2O

a	250	500	750	1000	1250
Δp	1,44	2,93	5,15	7,51	9,85
$\frac{\Delta p}{p}$	0,082	0,166	0,292	0,426	0,560

Mehrfach wurde die Gefrierdepression[97]) bestimmt. Die verdünntesten Lösungen untersuchte H. C. Jones[98]), sie zeigten für c Mol $ZnCl_2$ pro Liter die Depression Δ

c	Δ	$i = \frac{\Delta}{1,89 . c}$
0,00100	0,0055	2,91
0,00299	0,0161	2,84
0,00496	0,0261	2,78
0,00691	0,0361	2,76
0,00884	0,0458	2,74
0,0200	0,1035	2,74
0,0380	0,1910	2,66
0,0542	0,2602	2,54
0,0688	0,3283	2,52
0,0819	0,3854	2,49

W. Biltz[99]) fand für n Mol auf 1000 g H_2O und das spez. Gewicht d die molare Depression E

n	d	Δ	E	$\frac{\Delta}{1,85 \cdot n}$
0,0199	1,002	0,101	5,07	2,74
0,0821	1,008	0,406	4,95	2,67
0,3234	1,032	1,629	5,04	2,72
0,4572	1,045	2,340	5,12	2,70
0,6298	1,058	3,213	5,10	2,74

Weiter ist nach Chambers und Frazer[100]) für c Mol $ZnCl_2$ pro Liter

c	Δ
0,0493	0,263
0,0986	0,509
0,197	1,020
0,296	1,543
0,394	2,098
0,592	3,221

Endlich fanden Jones und Getman[100a])

c	Δ
1,787	10,850
3,574	25,500

Die Gefriermessungen für verdünnte Lösungen sind untereinander ziemlich abweichend. Die Berechnung des Dissoziationsgrades daraus wäre aber auch deshalb schon unsicher, weil man über die Art der Ionen, als welche nur zum Teil $Zn^{\cdot\cdot}$ und Cl', außerdem noch komplexe in variabler Menge anzunehmen sind, nicht genau orientiert ist. Vgl. unten.

Ähnliches gilt auch von der Benutzung der Leitfähigkeitsdaten. In der folgenden Tabelle[101]) sind daher die γ-Werte des Dissoziationsgrades nur als ungefähre Annäherungen zu betrachten.

Wenn c Mol $^1/_2 ZnCl_2$ im Liter gelöst sind, so beträgt die äquivalente Leitfähigkeit Λ bei 18°

c	Λ	γ
0,0001	110	0,98
0,002	109	0,97
0,005	108	0,96
0,001	107	0,95
0,002	105	0,94

c	Λ	γ
0,005	101	0,90
0,01	98	0,87
0,02	94	
0,03	91	
0,05	87	
0,1	82	
0,2	76	
0,3	71	
0,5	65	
1	55	
2	40	
3	30	
4	23	
5	19	
7	12,5	
10	7,3	

Λ_0 ergibt sich, vielleicht wegen der wenn auch schwachen Hydrolyse, nicht durch direkte Messung, wohl aber aus Überführungszahlen. Es beträgt die Überführungszahl n_A des Anions nach Hittorf[102]) für Lösungen mit a Gramm H_2O auf 1 g $ZnCl_2$

a	n_A
2,7736	1,08
332,87	0,700.

Nach späteren ohne Diaphragma ausgeführten Messungen[103]) ist bei 18° für 1 Mol in 0,2813 Litern $n_A = 1{,}241$, in verdünnteren Lösungen aber nach Kümmell[104]) für c Mol $^1/_2 ZnCl_2$ pro Liter

c	n_A
0,0026	0,583
0,0052	0,621
0,0103	0,604

also im Mittel 0,603. Es geht aus Hittorfs Zahlen deutlich hervor, daß in konzentrierteren Lösungen große Mengen von Zn in komplexen Anionen zur Anode wandern. Aus der Messung von Konzentrationsketten fand Kümmell $n_{Cl'} = 0{,}585$ zwischen 0,1 und 0,001 Normalität.

Setzt man mit Kohlrausch[105]) die Chlorbeweglichkeit v_{Cl} mit 65,4 an, so wird unter Benutzung des Kümmellschen Mittelwertes die Beweglichkeit des Zn$^{\cdot\cdot}$-Ions $u_{^1/_2 Zn^{\cdot\cdot}} = \frac{0{,}397}{0{,}603} \cdot 65{,}4 = 43{,}1$, während Kohlrausch[105]) 46,6 annimmt. Ferner ergibt sich daraus $\Lambda_0 = u_{^1/_2 Zn^{\cdot\cdot}} + v_{Cl} = \frac{v_{Cl}}{n_A} = 109$.

Die oben gegebenen $\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$ sind mit $\Lambda_0 = 112$ für das Schema $ZnCl_2 = Zn^{\cdot\cdot} + 2Cl^{\cdot}$ berechnet.

Das eben angegebene Schema ist zwar willkürlich angenommen, indessen wird es sich in verdünnten Lösungen von der Wahrheit nicht weit entfernen. Denn nach A. A. Noyes[106]) folgt aus der Messung der Löslichkeitsdepression von TlCl resp. $PbCl_2$ durch $ZnCl_2$ und $CaCl_2$, daß diese beiden Salze gleichstarke Wirkung ausüben, mithin ungefähr gleichviel Cl' enthalten, und da derselbe Autor[107]) weiter fand, daß in 0,2 äquivalent normaler Lösung von

$BaCl_2$ die Überführungszahl n_A 0,585, in 0,04 normaler 0,558 beträgt, während man den Grenzwert auf ca. 0,535 schätzen darf, so folgt in Anbetracht der zwischen Ba und Ca bestehenden Verwandtschaft, daß die obige Annahme nicht ganz unbegründet dasteht.

Daß die Ionen des $ZnCl_2$ in schwach konzentrierter Lösung wirklich größtenteils Zn und Cl sind, außerdem aber mindestens noch ein komplexes Anion und vielleicht noch etwas $ZnCl^{\cdot}$ enthalten, folgt aus der Geringfügigkeit der Differenz zwischen den Konzentrationen des Cl'-Ions, welche sich aus der Leitfähigkeit unter der Annahme des Schemas $ZnCl_2 \rightleftarrows Zn^{\cdot\cdot} + 2Cl'$ und aus der Gefrierdepression ohne diese Annahme berechnen lassen. Über die Theorie dieser Vergleichung cf. Drucker.[107a] Die folgende Tabelle enthält (interpoliert) unter c_1 diese Konzentration nach kryoskopischen Messungen von Jones (s. o.), unter c_2 nach Kohlrausch-Holborn (s. o.) aus der Leitfähigkeit. C bedeutet Mol/Liter $ZnCl_2$.

C	c_1	c_2	C	c_1	c_2
0,01	0,018	0,0168	0,05	0,078	0,073
0,02	0,034	0,0320	0,06	0,092	0,086
0,03	0,050	0,0461	0,07	0,107	0,099
0,04	0,65	0,060	0,08	0,119	0,112

Godlewski[114a] (s. u.) fand i aus Potentialmessungen, während die Leitfähigkeit i_1 ergibt

C	i	i_1
0,01	2,732	2,728
0,1	2,500	2,446
1	2,508	1,970

Der relative Abfall des Äquivalentleitvermögens mit steigender Konzentration ist bei $ZnCl_2$ fast übereinstimmend mit dem der Erdalkalichloride und des $MgCl_2$, so daß man die Ionenkonstitution all dieser Chloridlösungen als nahezu gleich ansehen darf. Die sicher vorhandene Selbstkomplexbildung ist aber geringer als z. B. bei $CdCl_2$, dessen Äquivalentleitvermögen und Überführungszahl noch viel stärker mit der Konzentration variiert. Die weiter unten folgenden Potentialmessungen geben analoge Anhaltspunkte für die Ionenkonstitution der $ZnCl_2$-Lösungen.

Was den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit angeht, so beträgt er α bei a Gramm $ZnCl_2$ auf 100 g H_2O und dem spez. Gewichte d bei t^0

Nr.	a	$d_{t^0}^{t^0}$	t^0		5^0—15^0	10^0—20^0	18^0—26^0	30^0—40^0	40^0—50^0	50^0—60^0
1	74,548	1,0617	23,12	α =	—	0,0229	0,0184	0,0101	0,0104	0,0102
2	23,362	1,0209	23,30		—	0,0243	0,0216	0,0136	0,0118	0,0104
3	8,047	1,0069	22,70		—	0,0252	0,0228	0,0148	0,0134	0,0125
4	4,726	1,0037	21,53		0,0240	—	0,0231	0,0193	0,0167	0,0157

Die Zahlen für 18^0—26^0 sind von Long[101]) bestimmt.

Die Abhängigkeit vom Drucke zeigt folgende einen Teil der Resultate Lussanas enthaltende Tabelle[108]), in welcher P den Druck in Atmosphären, $\delta = \frac{1}{P} \cdot \frac{W_{P=1} - W_P}{W_{P=1}}$ die relative Änderung des Widerstands W angibt. Wie man sieht, nimmt der Widerstand im allgemeinen mit steigendem Drucke ab, und zwar um so stärker je tiefer die Temperatur.

P	Nr. 1	Nr. 2
	$t = 5^0$	
150	+ 46,12	12,15
300	+ 39,38	11,33
450	38,09	10,19
600	30,60	9,50
750	27,85	8,87
880	29,93	8,38
1000	24,44	8,00
	$t = 30^0$	
150	15,18	6,76
300	15,18	6,87
450	14,90	6,94
600	14,60	7,05
750	14,50	7,11
880	14,31	7,07
1000	14,21	6,81
	$t = 60^0$	
150	13,50	7,09
300	52	6,85
450	44	7,22
600	35	6,93
750	41	6,94
880	23	7,07
1000	16	7,06

Nach Piesch[109]) ändert sich der Widerstand einer Lösung von 4,97 g $ZnCl_2$ in 100 g Lösung nach

$$w = w_0 \, (1 - 1{,}2744 \cdot 10^{-4} x + 13{,}103 \cdot 10^{-7} x^2),$$

wo x den Druck in Atmosphären angibt.

Des weiteren liegen vielfache Messungen von elektrischen Potentialsprüngen vor, für welche die Konzentration des $ZnCl_2$ von maßgebender Bedeutung ist.

Für die Kombination erster Art Zn—$ZnCl_2$ hat sich folgendes ergeben. Wright und Thompson[110]) finden für die Konzentrationskette mit m und n Mol $ZnCl_2$ auf 100 Mol H_2O mit Zn-Amalgamelektroden π Millivolt mit dem Fehler $\leq \pm 1$.

m	n =	9,8	6,1	3,3	2,04	0,754	0,25	0,172
24,4	π =	112,0	186,3	207,1	218,1	239,7	254,1	259,0
9,8		—	74,3	95,1	106,1	127,7	142,1	147,0
6,1		—	—	20,8	31,8	53,4	67,8	72,7
3,3		—	—	—	11,0	32,6	47,0	51,9
2,04		—	—	—	—	21,6	36,0	40,9
0,754		—	—	—	—	—	14,4	19,3
0,25		—	—	—	—	—	—	4,9

Neumann[111]) fand für Zn in äquivalent normaler Lösung gegen die Calomelnormalelektrode den Wert 1,063 Volt.

Labendziński[112]) maß dieselbe Kette für c Mol pro Liter:

	π	$^1/_{100}\cdot c_e$	$^1/_{100}\cdot c_e$	γ/γ'
$^1/_{100}$ c = 100	1,062	12	50	0,24
10	1,090	2,5	7,4	0,34
1	1,104	1	0,89	1,12

Unter c_e stehen hier die aus diesen Zahlen zu berechnenden $Zn^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentrationen, wobei in der $^1/_{100}$ normalen Lösung alles Zink als in Form von Ionen $Zn^{\cdot\cdot}$ vorhanden angenommen wurde. Man sieht, daß die Konzentration dieser einfachen $Zn^{\cdot\cdot}$-Ionen viel langsamer als die Zn-Salzkonzentration wächst; ferner zeigen die Werte c_e, die aus der Leitfähigkeit berechnet sind, beträchtlich höhere Ionenkonzentrationen, so daß ein erheblicher Teil davon nicht einfache Ionen $Zn^{\cdot\cdot}$, sondern primäre ($ZnCl^{\cdot}$) oder selbstkomplexe sein müssen.

Von Ketten zweiter Art ist die wichtigste die von Helmholtz konstruierte Calomelkette Hg—HgCl—$ZnCl_2$—Zn. Aus den vielen diese Kombination betreffenden Untersuchungen sei hervorgehoben, daß bei 15° die Spannung gerade 1 Volt beträgt, wenn die $ZnCl_2$-Lösung das spez. Gewicht 1,409 hat[113]) (resp. 1,391 Carhart).

Konzentrationsketten ohne Überführung, kombiniert wie

$$Hg—HgCl—ZnCl_2—Zn—ZnCl_2—HgCl—Hg$$

maß Goodwin.[114]) Sie zeigten übereinstimmend mit dem oben Gesagten, daß in konzentrierteren Lösungen die Leitfähigkeit mehr Ionen anzeigt, als in Gestalt einfacher Metallionen vorhanden sein können.

Godlewski[114a]) fand für h Gramm $ZnCl_2$ pro Gramm H_2O bei 25° π Volt, wenn die eine Lösung stets $h = 0{,}68 \cdot 10^{-4}$ (= 0,001 Mol/Liter) war

$h \cdot 10^4$	π
3,4	0,0602
6,8	857
11	0,1017
20	1207
34	1306
68	1584
100	1704
150	1829
250	1986
340	2081
500	2200
682	2303
1379	2528
3717	2839
4500	2928
5500	3024
6500	3126
7500	3228
8348	3297

$h \cdot 10^4$	π
10000	3411
11057	3522
12000	3606
13000	3642
14428	3806
15500	3902
16667	4050
17500	4174
18264	4301

Sehr ausgedehnt sind auch die Bestimmungen der Temperaturkoeffizienten.

Nach Bouty[115]) ändert sich die Spannung von Zn—$ZnCl_2$ bis 60° fast unabhängig von der Konzentration um 0,74 Millivolt pro Grad. Ebeling[116]) fand bei 20° für a-prozentige Lösung:

a	Millivolt/Grad
69	0,184
48,4	0,548
16,7	0,576
6,6	0,469

Gockel[117]) maß Lösung von c Mol $ZnCl_2$ pro Liter

c	Millivolt/Grad
1	0,428
0,5	0,562

Der Temperaturkoeffizient der Helmholtzkette ist nach Gockel[118]) für c Mol $^1/_2 ZnCl_2$ pro Liter

c =	5,5	3,5	2	1	0,2
Millivolt/Grad	0,833	0,676	0,438	0,675	0,799

Oberflächenspannung. Bei 15° steigt in einer Röhre von 0,5 mm Durchmesser eine Lösung von a Gramm $ZnCl_2$ in 100 g H_2O h mm[119])

a	0	5	10	15	20	25	30
h	60,6	58,7	56,9	55,3	53,9	52,6	51,6

Innere Reibung. J. Wagner[120]) fand bei t° für Lösungen von a Gramm $ZnCl_2$ auf 100 g Lösung das Verhältnis der inneren Reibung zu der von H_2O zu η.

t	a = 33,752	23,487	15,334
15	η = 1,5170	1,1150	0,9361
25	1,1790	0,8662	0,7274
35	0,8997	0,6977	0,5782
45	0,7264	0,5749	0,4821

oder für c Mol $^1/_2 ZnCl_2$ pro Liter bei 25° bezogen auf H_2O von 25°

c	η
1	1,1890
0,5	1,0959
0,25	1,0526
0,125	1,0238

Die Diffusionsgeschwindigkeit ist wenig untersucht worden.[121]

Spez. Wärme. Marignac[122] fand die spez. Wärme w für Lösungen von 1 Mol $^1/_2 ZnCl_2$ auf a Mol H_2O zu

a	10	15	25	50	100	200
w	0,6212	0,7042	0,7960	0,8842	0,9330	0,9590

Ausführliche Tabellen gibt Blümcke.[123] Es bedeutet M das Molargewicht von $ZnCl_2$, m das von H_2O, γ die spez. Wärme von H_2O, n die Anzahl Mol H_2O pro Mol $ZnCl_2$, a die Anzahl Gramm $ZnCl_2$ auf 100 g Lösung, c die spez. Wärme der Lösung, $\gamma m n$ die Molarwärme des in der Lösung enthaltenen H_2O, $c(M + m n)$ die der Lösung, $\alpha = c(M + m n) - \gamma m n$ die des gelösten Salzes.

a	n	$c_{beob.}$	$c_{ber.}$	$M+mn$	$c(M+mn)$	$\gamma m n$	α
4,7	152,8	0,972	0,972	2886,4	2805,6	2786,2	+19,4
24,1	23,8	0,805	0,802	564,4	454,3	434,0	20,3
38,5	12,3	0,685	0,680	357,4	244,8	224,3	20,5
58,5	5,4	0,514	0,500	233,2	119,9	98,3	21,6
68,5	3,6	0,437	0,417	200,8	87,8	65,6	22,1

Verdünnungswärme. Zusatz von m Mol H_2O zu einer Lösung von $1 ZnCl_2$ in 5 Mol H_2O entbindet bei 18° w cal.[124]

m=	10	20	50	100	200	400
w	1849	3152	5317	6809	7632	8020

Lösungswärme. Wenn $1 ZnCl_2$ in 300 Mol H_2O gelöst wird, so entwickeln sich bei 18° 15630 cal.[124]

Die erhebliche Wärmeentwicklung bei Lösung und Verdünnung spricht im Sinne starker Hydratation der gelösten Molekeln in Übereinstimmung mit der Existenz fester Hydrate.

Neutralisationswärme. $Zn(OH)_2$ und 2HCl, beide in großer Verdünnung, entwickeln bei der Neutralisation 19881 cal.[125]

Die spez. Wärme des geschmolzenen $ZnCl_2$ beträgt nach Regnault[126] 0,1362.

Die Wärmeleitfähigkeit wurde mehrfach untersucht.[127]

Refraktion. Eine Lösung von a Gramm $ZnCl_2$ in 1000 g Lösung zeigt die Brechungsexponenten n_α, n_β, n_D für H_α, H_β und Na, die Äquivalentrefraktion (n — 1 Formel) R für Na, die Dispersion $D = \frac{n_\alpha - n_\beta}{n_D - 1}$ [128] bei 16°.

a	n_α	n_β	n_D	R	D
65,760	—	—	1,013827	$138{,}6 \cdot 10^{-4}$	—
32,822	1,006914	1,007127	1,006979	$140{,}2 \cdot 10^{-4}$	$30{,}5 \cdot 10^{-3}$
16,489	—	—	1,003507	$140{,}3 \cdot 10^{-4}$	—
8,249	1,001751	1,001807	1,001770	$141{,}4 \cdot 10^{-4}$	$31{,}1 \cdot 10^{-3}$
4,128	—	—	1,000889	$142{,}1 \cdot 10^{-4}$	—
2,0687	1,0004451	1,0004581	1,000449	$143{,}2 \cdot 10^{-4}$	$30{,}7 \cdot 10^{-3}$
1,0283	—	—	1,000226	$144{,}9 \cdot 10^{-4}$	—

v. d. Willigen[129] fand für höhere Konzentrationen (für die Linien A, B usw.):

	1	2	3
a =	359,8	310,5	230,0
t^0 =	26,6°	24,6°	26,4°
$d_{4^\circ}^{t^\circ}$ =	1,35949	1,30045	1,20930
A	1,39690	1,38662	1,37038
B	884	852	210
C	977	939	292
D	40222	39177	515
E	532	472	789
b	590	531	842
F	797	729	38026
G	41297	40203	465
H	738	609	845

Nichtwässrige Lösungen. Wie sehr viele Stoffe, welche zur Komplexbildung neigen, läßt auch $ZnCl_2$ eine unzweifelhafte Verwandtschaft zu organischen Stoffen erkennen. Soweit sich diese in der Bildung von selbständig existierenden, isolierten Additionsverbindungen äußert, ist an andrer Stelle das Nötige zu erwähnen. Es liegen jedoch Untersuchungen vor, welche die Lösungen von $ZnCl_2$ in nichtwässrigen Lösungsmitteln betreffen, und auf diese soll hier eingegangen werden.

Es löst sich z. B. $ZnCl_2$ in Alkohol, Äther, Benzonitril[130]), Äthylacetat[130]), Methylal[130]), Glyzerin[131]), Aceton[132]), Urethan[133]), Pyridin[134]), Anilin[134]), Chinolin[134]), Furfurol[135]), Methylpropylketon[135]), Acetophenon[135]), Äthylmonochloracetat[135]), Äthylacetacetat[135]), Äthyloxalat[135]) u. a. m.

In diesen Lösungen ist oft merkliche elektrische Leitfähigkeit vorhanden, die Molargewichte wurden nach osmotischen Methoden z. T. bestimmt. So untersuchte Lespieau[136]) ätherische Lösung, Castoro[133]) fand in Urethan normale Gefrierdepression.

In Alkohol löst sich $ZnCl_2$ unter Entwicklung von 977 cal.[137]) Es zeigt darin die molare Leitfähigkeit $6,4 \cdot 10^{-8}$ bei 18° in der Konzentration von 0,001 Mol/Liter[138], während die Kette $\overset{-}{Zn}/ZnCl_2 \frac{n}{10}$ in $Alkohol/ZnCl_2 \frac{n}{10}$ in $H_2O/\overset{+}{Zn}$ + 0,195 Volt zeigt, woraus sich nach Jones und Smith[139]) der Dissoziationsgrad von 6 Proz. für die Alkohollösung berechnet; doch ist wegen Unkenntnis der E.M.K. zwischen den beiden Lösungen die Berechnung nicht sicher.

Die Überführungszahl n_{Cl} in Alkohol bestimmte Hittorf[140]) zu 1,998 für 1,7355 g C_2H_3OH pro g $ZnCl_2$ und für 6,788 zu 1,538; sie erweist starke Komplexbildung.

Die spez. Wärme in alkoholischer Lösung beträgt nach Blümcke[141])

a	n	$c_{beob.}$	$c_{ber.}$	(M+mn)	c(M+mn)	γmn	α
8,55	31,8	0,625	0,636	1592,4	995,3	994,8	+0,5
20,12	11,8	0,557	0,537	676,4	376,7	369,1	7,6
30,89	6,6	0,493	0,510	438,3	216,1	206,4	9,7
40,40	4,4	0,448	0,462	337,5	151,2	137,6	13,6
44,20	3,7	0,428	0,441	305,5	130,7	115,7	15,0

Über die Lösungswärme in Alkohol vergl. Pickering.[137])

In Glyzerin[142]) beträgt die spez. Leitfähigkeit der Lösung l, die des Lösungsmittels L, die des Salzes l' = l — L, die molare Leitfähigkeit des

Salzes λ, a die Anzahl Gramm $ZnCl_2$ auf 100 g Glyzerin, α und β die Konstanten der Formel $l_{t^0} = l_0 (1 + \alpha t + \beta t^2)$.

a	$l_{18} \cdot 10^9$	$l'_{18} \cdot 10^9$	$\lambda_{18} \cdot 10^8$	α	β	$L \cdot 10$
0,0055	0,0409	0,0293	2,93	0,0448	0,0079	0,0116

Folgende Potentialsprünge wurden gemessen[143]), unter Vernachlässigung der Diffusionskette.

Zn ⟶	$ZnCl_2$	$\frac{n}{10}$ in Pyridin	+0,272	Volt
„ ⟶	„	gesättigt in Anilin	+0,383	„
„ ⟶	„	„ in Chinolin	—0,071	„
„ ⟶	„	$\frac{n}{10}$ in Alkohol	+0,339	„

Geschmolzenes Zinkchlorid. $ZnCl_2$ erweist sich auch in geschmolzenem Zustande als ein guter Elektrolyt. Es enthält meist etwas H_2O und HCl; von diesen kann es durch Elektrolyse befreit werden[144]) und gibt dann reines Zn an der Kathode.

Die elektrische Leitfähigkeit der Schmelze wurde zuerst wohl von F. Braun[145]), später von Graetz[146]) und Schultze[147]) untersucht. Es fand sich ein ziemlich scharfer Knick beim Schmelzpunkte.

Den Zersetzungspunkt an Kohleelektroden fand R. Lorenz[148]) zu 1,50 Volt bei ca. 500°, Garrard[149]) bei 467° zu 1,505 Volt.

Den Potentialsprung der Kette Zn — $ZnCl_2$ — Cl_2 (Kohle) fand Suchy[150]) zu $\pi = 1{,}662 - 7{,}51 \cdot 10^{-4} (t - 430^0)$, ferner maß derselbe Autor Zn — $ZnCl_2$ — $PbCl_2$ — Pb ($\pi = 0{,}276 - 0{,}96 \cdot 10^{-4} (t - 520^0)$.[151])

Über die Oberflächenspannung vgl. Bottomley[152a]) und Motylewski.[152a])

Nach Helfenstein[152]) löst sich Zn in geschmolzenem $ZnCl_2$.

Zinkbromid. Auch das Zinkbromid, $ZnBr_2 = 225{,}3$, ist außer als Anhydrid in mehreren Hydratstufen bekannt.

Das Anhydrid kristallisiert rhombisch mit den Achsenverhältnissen 0,924 : 1 : 1,264[153]), es bildet sich aus Zn und Br_2 bei Rotglut.[154]) Die konzentrierte Lösung ist sehr leicht übersättigt zu erhalten und kann durch $ZnCl_2$ geimpft werden[155]), die Salze sind also isomorph.

Das spez. Gewicht beträgt 3,643 nach Bödeker[156]), nach Richards und Rogers[157]) dagegen ist $d_4^{24} = 4{,}22$; $ZnBr_2$ ist sehr hygroskopisch, es schmilzt bei 394°[158]) und siedet bei 650°.[159])

Die Bildungswärme bei 18° bestimmte Thomsen[160]) zu

$$[Zn] + 2Br = [ZnBr_2] + 75930 \text{ cal.}$$

Ein Hydrat mit $2H_2O$ erhielt Dietz[161]) durch Abkühlen von 86prozentiger Lösung auf 0° in rhombischen Kristallen vom Schmelzpunkt +37°.

Das Trihydrat $ZnBr_2 \cdot 3H_2O$ bildet sich nach Dietz[161]) aus 80prozentiger Lösung bei —25° in prismatischen Kristallen vom Schmelzpunkte —5°. Ljubarski[162]) gibt an, daß es bei —2,5° unter Bildung eines niederen Hydrats schmelze und daß es mit $ZnCl_2 \cdot 3H_2O$ isomorph sei.

Die Dampfdrucke bei 100° zeigen folgendes Bild.[163])

				p mm Hg
$ZnBr_2$	+ 1,1 H_2O	fest		ca. 74
„	+ 0,5	„	„	„ 74
„	+ 0,2	„	„	„ 74
„	+ 0,05	„	„	„ 25

Die bei t^0 gesättigten Lösungen von $ZnBr_2$ zeigten bei t^0 die Dampfdrucke p

t^0	20	40	90	100	110	120
p	[<2]	3	52	74	98	120 mm Hg.

Die Löslichkeiten haben nach Dietz[164]) folgende Werte, a in Gramm $ZnBr_2$ auf 100 g Lösung, b in Mol H_2O pro Mol $ZnBr_2$ ausgedrückt (* bezeichnet den Schmelzpunkt).

$ZnBr_2$			$ZnBr_2 2H_2O$			$ZnBr_2 3H_2O$		
t^0	a	b	t^0	a	b	t^0	a	b
35	83,45	2,13	—8	79,06	3,31	—15	77,13	3,70
40	85,53	2,11	0	79,55	3,21	—10	78,45	3,43
60	86,08	2,02	+3	80,76	2,98	—5*	80,64	3,00
80	86,57	1,94	25	82,46	2,66			
100	87,05	1,86	30	84,08	2,36			
			37*	86,20	2,00			

Auch hier also sieht man mit steigender Temperatur die weniger wasserhaltige Verbindung stabiler werden.

Lösungswärme. Es werden bei 18⁰ 15030 cal entwickelt, wenn $1 ZnBr_2$ in 400 H_2O gelöst wird.[164a])

Die wässrige Lösung von $ZnBr_2$ zeigt die spez. Gewichte $d^{19,5^0}_{19,5^0}$, wenn a Gramm $ZnBr_2$ in 100 g H_2O gelöst sind.[165])

a	20,6	42,6	91,4	150,3	224,7	318,3
$d^{19,5^0}_{19,5^0}$	1,1715	1,3270	1,6101	1,8797	2,1441	2,3914

Die folgenden spez. Volumina zeigen Lösungen bei t^0, wenn die bei $19,5^0$ gefundenen Werte gleich 1 gesetzt werden.[166])

t^0	a = 19,9	41,2	67,5	98,8	128,2	189,2
0	0,99419	0,99120	0,98980	0,98913	0,98880	0,98842
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00906	1,01132	1,01228	1,01268	1,01281	1,01296
60	1,02052	1,02421	1,02561	1,02608	1,02620	1,02622
80	1,03421	1,03890	1,04042	1,04066	1,04056	1,04016
100	1,05011	1,05526	1,05640	1,05623	1,05573	1,05456

Der Ausdehnungskoeffizient steigt also mit wachsendem Salzgehalte.

Über die Dissoziationsverhältnisse liegt zurzeit nur äußerst dürftiges Material vor. Gefrierdepressionen scheinen gar nicht gemessen worden zu sein; betreffs der Leitfähigkeit können nur folgende Daten angegeben werden[167]), welche für 22⁰ gelten, und die äquivalenten Leitfähigkeiten (für v Liter pro Mol $^1/_2 ZnBr_2$) in reziproken Ohm anzeigen.

v	λ
40	164,6
80	166,6
160	168,5
320	160,3
640	154,2

Diese Zahlen dürften kaum Zutrauen verdienen.

Zusatz von 1 Volumprozent Nichtelektrolyt erniedrigt die Leitfähigkeit um p Proz. bei 25⁰, wenn n Mol $^1/_2 ZnBr_2$ im Liter gelöst sind.[168])

n	CH_3OH	C_2H_5OH	isoC_3H_7OH	$C_4H_{10}O$	$(CH_3)_2O$
0,025	p = 1,86	25,2	28,0	21,4	17,7
0,0025	1,86	25,5	28,2	21,6	—

Die Überführungszahl n_{Br} des Br fand Kümmell[169]) für c Mol $^1/_2 ZnBr_2$ pro Liter zu

c	n
0,0027	0,584
0,0053	0,609
0,0103	0,607

Das Mittel 0,600 ergibt für Λ_0, wenn die Beweglichkeit des Br' bei 18° $v_{Br'} = 67$ gesetzt wird

$$\Lambda_0 = \frac{67}{0,60} = 112$$

und die Beweglichkeit

$$u_{^1/_2 Zn^{\cdot\cdot}} = 112 - 67 = 45.$$

Konzentrationsdoppelketten ohne Überführung[170]), wie

$$Hg - HgBr - ZnBr_2 - Zn - ZnBr_2 - HgBr - Hg$$

zeigten für die Normalitäten c_1 und c_2 des $ZnBr_2$ folgende Potentialdifferenzen bei 25°

c_1	c_2	π
0,2	0,02	0,0793
0,1	0,01	0,0808
0,02	0,002	0,0860
0,01	0,001	0,0863

Der Potentialsprung Zn — $ZnBr_2$ ändert sich für 0,5 Mol pro Liter um 0,675 Millivolt pro Grad.[171])

Auch $ZnBr_2$ löst sich gut in nichtwässrigen Flüssigkeiten, wie schon lange bekannt ist, z. B. in Alkohol, Äther, Eisessig.[172])

Die äquivalente Leitfähigkeit des Salzes in einer Lösung von 0,001 Mol $^1/_2 ZnBr_2$ pro Liter Äthylalkohol beträgt bei 18° $18 \cdot 10^{-8}$ reziproke Ohm.[173])

Im geschmolzenen Zustande leitet $ZnBr_2$ die Elektrizität gut, nach Graetz[174]) liegt beim Schmelzpunkt 390° kein Knick in der Leitfähigkeits-Temperaturkurve.

Die elektromotorische Kraft der Kette

$$Zn/ZnBr_2/PbBr_2/Pb$$

fand Czepinski[175]) zu π Volt bei t°

t°	434	483	553	632	673
π	0,2286	0,2127	0,2038	0,1861	0,1418.

Über Oberflächenspannung vgl. Motylewski.[152a])

Zinkjodid. Das Anhydrid des Zinkjodids, $ZnJ_2 = 319,1$, kristallisiert regulär[176]), hat das spez. Gewicht 4,696[177]) und schmilzt bei 446°.[178]) Es ist hygroskopisch.

Ein Dihydrat erhielt Dietz[179]) aus bei 100° an ZnJ_2 gesättigter Lösung durch Abkühlung auf —8° in prismatischen Kristallen, die sehr hygroskopisch sind und bei +27° unter Schmelzen in ZnJ_2 übergehen.

Ein Tetrahydrat beschreibt Ljubarski.[180]) Er nimmt auch die Existenz eines labilen Trihydrats an, weil die Kristallisation von $ZnJ_2 \cdot 4H_2O$, welche spontan nicht erfolgte, durch $ZnCl_2 \cdot 3H_2O$ ausgelöst wurde. Dietz[179]) konnte das Tetrahydrat nicht wieder erhalten.

Die Bildungswärme des Anhydrids beträgt nach Thomsen[181])

$$[Zn] + 2[J] = [ZnJ_2] + 49230 \text{ cal.}$$

Die Löslichkeit bestimmte Dietz[182]) für a Gramm ZnJ_2 auf 100 g Lösung und b Mol H_2O pro Mol ZnJ_2 zu

$ZnJ_2 \cdot 2H_2O$			ZnJ_2		
t^0	a	b	t^0	a	b
—10	80,50	4,29	0	81,11	4,13
—5	80,77	4,22	+18	81,20	4,10
0	81,16	4,12	40	81,66	3,98
+10	82,06	3,87	60	82,37	3,79
22	83,12	3,60	80	83,05	3,63
27	89,52	3,00	100	83,62	3,48

Die Kurven scheinen sich nahe unter 0^0 zu schneiden, dort würde dann der Umwandlungspunkt beider Bodenkörper liegen.

Lösungswärme.[182a]) Bei der Auflösung von $1 ZnJ_2$ in 400 H_2O entwickeln sich 11310 cal bei 18^0.

Das spez. Gewicht der wässrigen Lösung von a Gramm ZnJ_2 auf 100 g H_2O beträgt bei $19{,}5^0$[183])

a	21,5	46,4	85,0	126,3	232,0
19,5	1,1715	1,3486	1,5780	1,7815	2,1853

und das spez. Volum, auf das von $19{,}5^0$ bezogen, hat bei t^0 den Wert[184])

t^0	a = 18,8	46,6	80,8	109,0	198,4
0	0,99403	0,99053	0,98913	0,98841	0,98736
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00877	1,01157	1,01278	1,01332	1,01392
60	1,01960	1,02461	1,02658	1,02744	1,02815
80	1,03249	1,03914	1,04161	1,04247	1,04269
100	1,04751	1,05522	1,05766	1,05823	1,05756

Der Ausdehnungskoeffizient wächst also mit steigender Konzentration.

Die äquivalente elektrische Leitfähigkeit bei 22^0 gibt G. Jaeger[185]) für v Liter pro Mol $^1/_2 ZnJ_2$ auf λ an.

v	λ	γ
40	103,1	0,85
80	105,1	0,86
160	110,6	0,91
320	115,5	0,95

Die Überführungszahl des Jods fand Hittorf[186]) in Lösungen von n Gramm H_2O pro g ZnJ_2 zu

n	$n_{J'}$
0,6643	1,157
2,457	0,727
112,886	0,675

Aus diesen Zahlen ist deutlich die erhebliche, mit der Konzentration steigende Komplexbildung zu erkennen. Nach Kümmell[187]) beträgt der Grenzwert für $n_{J'}$ im Mittel 0,589 bei 0,0025 bis 0,0098 Mol $^1/_2 ZnJ_2$ pro Liter, damit ergibt sich, wenn für 22^0 die Jodbeweglichkeit $v_{J'} = 72$ angenommen wird:

$$\Lambda_0 = \frac{72}{0{,}59} = 122$$

und

$$u_{1/2 Zn^{\cdot\cdot}} = 50 \quad (22^0)$$

oder für 18°

$$u_{1/2 Zn^{\cdot\cdot}} = 45.$$

(Es ist hierbei zu beachten, daß die Zahlen Kümmells noch immer einen kleinen Gang mit der Verdünnung zeigen:

c	$n_{J'}$
0,00976	0,602
0,00488	0,586
0,00248	0,579).

Mit $\Lambda_0 = 122$ sind die oben gegebenen Dissoziationsgrade γ für $ZnJ_2 \rightleftarrows Zn^{\cdot\cdot} + 2J'$ berechnet.

Elektrometrische Bestimmungen ergaben, daß die 0,5 molare Lösung mit $\frac{n}{1}$ KNO_3 Zusatz die 1,27fache $Zn^{\cdot\cdot}$-Ionenzahl enthält als $ZnSO_4$ in 0,5 molarer Lösung[188]), dies ist ein sehr wenig wahrscheinlicher Wert.

Laurie[189]) untersuchte folgende Kombinationen, welche zu dem von Herroun[190]) konstruierten Jodvoltameter in Beziehung stehen.

1. Zn / ZnJ_2-Lösung / J_2 / Pt bei 20°

a Gramm J_2 gelöst in 1 ccm einer Lösung von 0,33 g ZnJ_2 pro g H_2O

a	0,309	0,155	0,077	0,037	0,018	0,005	0,0006
π	1,287	1,271	1,271	1,268	1,259	1,238	1,221

2. b Gramm ZnJ_2 in 1 g einer Lösung, welche pro ccm 0,014 g J_2 enthält.

b	3,870	0,118	0
π	1,075	1,303	1,594

3. Zn / ZnJ_2-Lösung / CuJ / Cu

c Gramm ZnJ_2 in 1 g H_2O

c	3,90	3,64	2,87	2,72	2,49	1,86	0,596	0,236
π	0,415	0,419	0,425	0,440	0,454	0,488	0,545	0,607

c	0,118	0,059	0,029	0,003	0
π	0,637	0,656	0,696	0,771	0,894.

π bedeutet Volt.

Die Anordnungen 1. und 2. sind zwischen 10° und 50° von der Temperatur weniger als um 0,1 Millivolt pro Grad abhängig.

Temperaturkoeffizienten. Gockel[191]) fand, daß sich der Potentialsprung $Zn—ZnJ_2$ für 0,5 Mol pro Liter um 0,602 Millivolt pro Grad ändert.

Oberflächenspannung. Nach Valson[192]) beträgt die Steighöhe einer Lösung von a Gramm ZnJ_2 in 100 g H_2O in einer Röhre von 0,5 mm Durchmesser bei 15° h mm

a	0	5	10	15	20	25
h	60,6	58,2	56,2	54,4	52,8	51,2

Zur Berechnung der Oberflächenspannung muß hierbei noch das variable spez. Gewicht der Lösungen berücksichtigt werden, und es folgt aus dem angegebenen Werte des Röhrendurchmessers, daß $h \cdot \frac{1}{8}$, multipliziert mit dem spez. Gewicht, die Oberflächenspannung in mg/mm ausdrückt.

In alkoholischer Lösung von 0,001 Mol $^1/_2 ZnJ_2$ pro Liter beträgt bei 18° die äquivalente Leitfähigkeit des Salzes $28{,}6 \cdot 10^{-8}$ rez. Ohm.[193]) Die Überführungszahl $n_{J'}$ des Anions beträgt nach Hittorf[194]) für a Gramm C_2H_5OH pro g ZnJ_2:

a	0,5197	0,7072	1,5335	1,5341	4,9334	16,144
n_3	2,161	2,008	1,711	1,705	1,254	0,747

Die Komplexbildung ist hier also noch erheblich stärker als in wässriger Lösung.

Die elektrische Leitfähigkeit von geschmolzenem ZnJ_2 zeigt beim Schmelzpunkte eine plötzliche Änderung.[195])

Über Oberflächenspannung vergl. Motylewski.[152a])

Zinkcyanid. Das Zinkcyanid, $ZnCy_2 = 117,5$, wurde zuerst vermutlich von Wöhler[196]) und von Oppermann[197]) dargestellt. Es kann aus $ZnSO_4$ oder $ZnCl_2$, nicht aber $Zn(CH_3COO)_2$ [198]), durch Fällen mit KCy erhalten werden, entsteht bei Reduktion von $CO(NH_2)$ oder $(CNOH)_3$ mit Zn [199]), und bildet sich auch aus ZnO- und KCy-Lösung.[198]) Durch Umkristallisieren aus konzentrierter $Zn(CH_3COO)_2$-Lösung mit Zusatz von $ZnSO_4$ wurde es in rhombischen Prismen erhalten.[200]) Im amorphen Zustande neigt es zu kolloidaler Aufschlämmung und geht beim Waschen leicht durch das Filter.[201]) Aus der Messung von Lösungswärmen in verdünnten starken Säuren, in denen es als Salz einer schwachen Säure löslich ist, während reines H_2O und C_2H_5OH so gut wie nichts aufnehmen, ergab sich die Bildungswärme:

$$ZnCy_2 + HCl\,aq = + 3400 \text{ cal bei } 12^0.$$ [200])

$$[Zn] + [Cy_2] = [ZnCy_2] = 57000 \text{ cal.}$$ [200])

J. Thomsen[202]) findet

$$Zn + 2Cy + xH_2O = 53400 \text{ cal} + x \text{ (x eine kleine positive Korrektion)}$$
$$Zn + 2Cy + 2KCy\,aq = 62230 \text{ cal}$$
$$ZnCy_2\,x\,H_2O + 2KCy\,aq = 8830 \text{ cal} - x$$
$$Zn(OH)_2 + 2HCy\,aq = 16140 + x.$$

$ZnCy_2$ ist ein Salz, das als Neutralteil mit CN' und einem der Ionen der Zinkacetats Komplexe bildet, wie schon aus seinen oben erwähnten Löslichkeitsverhältnissen in anderen Salzen folgt. Die Entstehung aus dem schwer löslichen ZnO mit KCN würde ergeben, daß seine Löslichkeit erheblich unter der des ZnO liegt. Sein Zustand in wässriger Lösung ist infolge der geringen Löslichkeit bisher der Untersuchung nicht zugänglich gewesen und fast die einzige physikochemische Angabe besteht in den Zahlen, welche den Potentialsprung von Zn gegen KCy von der Normalität c in Volt ausdrücken.[203]) Er variiert darnach zwischen den Grenzen

$$c = 1 \qquad 10^{-6}$$
$$\pi = 0,956 \qquad 0,355$$

Da aber der Zinkgehalt hier nicht definiert war, so läßt sich den Daten lediglich qualitativ entnehmen, daß die Lösungstension gegen Cyanidlösung offenbar wegen Komplexbildung größer ist als gegen andere Lösungen und gleichzeitig mit der Konzentration des komplexbildenden Anions CN' abnimmt.

Über den Zustand des Komplexes vergl. Zinkdoppelcyanide.

Zinkrhodanid. Zinkrhodanid $Zn(CNS)_2 = 181,6$, schließt sich den Haloiden an. Dargestellt wurde es von Meitzendorff.[204])

Über die Löslichkeit liegen keine Angaben vor.

Zinkverbindungen mit den Elementen der Sauerstoffgruppe.

Zn, Oxyd, Sulfid etc.

	Sp. Gew.	Bild.-W.	Löslichk.	Molarvol.	Summe der Einzelmolarvolume
$Zn(OH)_2$	3,05	82680	2×10^{-5}?	32,7	
ZnO	5,65	85400	2×10^{-4}?	14,4	
ZnS	4,0	41580	?	24,4	24,8
ZnSe	5,40	40400	?	26,8	26,8
ZnTe	6,34	37300	?	30,4	29,4

Löslichkeit: Mol pro Liter

Zinkhydroxyd und Zinkate. Das Zinkhydroxyd, $Zn(OH)_2 = 99{,}4$, gehört bereits zu den amphoteren Hydroxyden, die in Lösung unter Umständen auch Säurefunktion ausüben. Es kann gut kristallisieren und wird auch kristallin in der Natur gefunden. Die Kristallform ist rhombisch[205][207], das spez. Gewicht beträgt etwa 3, z. B. 3,053 nach Filhol[206], 2,677 aber nach Nicklès.[207]

Künstlich ist es sehr häufig aus dem Metalle dargestellt worden, indem man dieses in eine alkalische Lösung brachte und zur Erleichterung der Entladung ein positiveres Metall mit ihm verband. Diese alte, an das Metallpaar von Gladstone erinnernde Anordnung wurde schon von Runge in der Form Zn—Fe mit NH_4OH, KOH oder NaOH, von Schindler und anderen älteren Autoren benutzt und liefert nach Nicklès[207], Cornu[208] und anderen kristallisiertes $Zn(OH)_2$. Neuerdings ist auch anstatt des Lösungsdruckes des Zn-Metalls die Elektrolyse von Alkalisalzen mit Zn-Anode benutzt worden, wobei das Zn an der Anode gelöst und durch das an der Kathode entstehende Alkalihydroxyd gefällt wird.

Z. B. untersuchte Strecker[209] die Kombination Zn—NaCl—Zn und bekam an der Anode Hydroxyd mit 0,6 Volt und 0,5 Amp./qdm. Der Theorie entsprach qualitativ sein Befund, daß Metallkathoden mit geringerem Lösungsdrucke als Zn eine geringe Spannung erfordern.[209]

Auch auf andere Weise kann man das $Zn(OH)_2$ darstellen. Außer der bekannten Fällung durch hydroxylhaltige Stoffe kennt man Umwandlungen wie $ZnSO_4$-Lösung $+ AgO \longrightarrow Ag_2SO_4 + Zn(OH)_2$, welche quantitativ verläuft[210], und $ZnCO_3 + 0{,}1$ normal $KOH \longrightarrow Zn(OH)_2 + K_2CO_3$.[211]

Fällt man Zn-Salze mit Alkali, so ist der Niederschlag nicht immer reines $Zn(OH)_2$. Dieses ist nach Euler[211a] aus Nitrat zu gewinnen.

$Zn(OH)_2$ kann, wenn es aus Lösungen gefällt ist, je nach der Behandlung sich gegen Reagenzien verschieden verhalten, wie es auch das ZnO tut. Man hat daher gelegentlich versucht, die Existenz verschiedener Modifikationen und verschiedener Hydrate anzunehmen, es liegt aber für diese Ansicht bisher kein zwingender Grund vor. Die Hydrate des Oxyds und Hydroxyds, welche z. B. de Forcrand[212] erhielt, brauchen durchaus nicht als Individuen anerkannt zu werden und wenn nach der Lösungsgeschwindigkeit in derselben Flüssigkeit[213] verschiedene Präparate unterschieden werden müssen, so haben sich sprunghafte und stets wiedergefundene Unterschiede bisher nicht gezeigt, es fehlt also das Kriterium der chemischen Individualität. Die Unterschiede dürfen vielleicht mit Oberflächenerscheinungen in Zusammenhang gebracht werden.

In oktaedrischen Kristallen erhielt Becquerel[214] aus Na-Zinkat ein Hydrat $Zn(OH)_2 \cdot 2\,H_2O$.

Die Bildungswärme beträgt[215]

$$Zn + O + H_2O = Zn(OH)_2 + 82680 \text{ cal}$$
$$ZnO + H_2O = Zn(OH)_2 - 2750 \text{ cal.}$$

Folgende Lösungswärmen wurden bestimmt[215])

$Zn(OH^2) + H_2SO_4 aq = ZnSO_4 aq + 23410$ cal
$Zn(OH)_2 + 2HNO_3 aq = Zn(NO_3)_2 aq + 19830$ „
$Zn(OH)_2 + 2HCl aq = ZnCl_2 aq + 19880$ „
$Zn(OH)_2 + 2CH_3COOH aq = Zn(CH_3COO)_2 aq + 18030$ „

Die Löslichkeit des $Zn(OH)_2$ in H_2O ist sehr gering und wird von Herz[216]) zu $2{,}6 \cdot 10^{-5}$ bei Zimmertemperatur berechnet, während Labendzinski[217]) aus allerdings noch unsicheren Grundlagen den zweifellos zu hohen Wert für das Löslichkeitsprodukt $Zn^{\cdot\cdot} \times (OH')^2$ zu $2{,}4 \cdot 10^{-1}$ ausrechnet. Salzlösungen dagegen nehmen zum Teil merkliche Mengen auf. Eine 1 prozentige Lösung löst bei t⁰ a mg Zn pro Liter[218])

	NaCl	KCl	$CaCl_2$	$MgCl_2$	$BaCl_2$	K_2SO_4	$MgSO_4$
t^0	18	20	16	16	18	20	21
a	51	43	57,5	65	38	37,5	27

	KNO_3	$NaNO_3$	$Ba(NO_3)_2$	K_2CO_3	NH_4Cl	NH_4NO_3	$(NH_4)_2SO_4$
t^0	15,5	15,5	21	15	20	20	20
a	17,5	22	25	0	95	77	88

Die stärkste Löslichkeit findet sich also in den Ammonsalzen, die sich unter Bildung von Ammoniak und Zn-Salz[216]) bis zu einem Gleichgewicht umsetzen; dann folgen die Chloride, da mit ihnen sich jedenfalls undissoziiertes $ZnCl_2$ und eventuell dessen Komplexe in merklichem Maße bilden; die stets stark dissoziierten und kaum komplexbildenden Nitrate haben das geringste noch nachweisbare Lösungsvermögen; Carbonat vermag natürlich wegen der noch kleineren Löslichkeit des $ZnCO_3$ gegenüber $Zn(OH)_2$ nichts Merkliches in Lösung zu bringen.

Die Fähigkeit des $Zn(OH)_2$, starken Basen gegenüber als Säure zu fungieren, tritt sehr deutlich in den Kombinationen mit KOH und NaOH zutage, während das Ammoniak ein abweichendes Verhalten zeigt, da seine OH'-Konzentration zu gering ist; es bildet vielmehr komplexe Zn-NH_3-Kationen.

Kaliumzinkate sind schon ziemlich lange bekannt. Die ersten Beweise für ihre Existenz finden sich in einigen Arbeiten von Laux, Sander u. a.[219]), aus denen die Formel K_2ZnO_2 abzuleiten ist, welche auch heute als die normale gilt. Dieser Stoff wird in heißer Lösung zu $K_2Zn_2O_3$ hydrolysiert.[219]) [220]) Quantitative Studien wurden später von Prescott[221]) ausgeführt und ergaben folgendes.

Bei 17⁰ braucht 1 ccm molarnormaler $ZnSO_4$-Lösung 8 ccm normaler KOH zur Wiederlösung des Niederschlags. Hierzu können 4 ccm $^1/_2$ molare H_2SO_4 gesetzt werden, ehe der Niederschlag wieder fällt. Der Säurezusatz kann ersetzt werden durch Verdünnen auf das 13fache Volumen.

$ZnSO_4$ (0,1 normal) braucht für 10 ccm 12,6 ccm $\frac{n}{1}$ KOH.

Wenn KOH 0,1 normal zu $ZnSO_4$ in normaler Lösung gesetzt wird, so löst sich der Niederschlag nicht mehr, die schwächste Lösung, die ihn noch zu lösen vermag, ist 0,292 normal. Bei 50⁰ ist dreimal soviel KOH nötig als bei 17⁰, um $Zn(OH)_2$ in Lösung zu halten.

Die ersten Versuche lassen sich folgendermaßen berechnen: Die Konzentrationen von Zn (resp. $ZnSO_4$), KOH und H_2SO_4 (resp. K_2SO_4), welche zugleich bestehen, wenn eben keine Fällung eintritt, seien a, b, c.

Nr.	a	b	c
1	0,111	0,892	0
2	0,00854	0,0685	0
3	0,0769	0,613	0,308
4	0,0443	0,556	0

Zur weiteren Berechnung eignen sich diese Zahlen wegen der Gegenwart des K_2SO_4 nicht.

Ausführlicher wurde die Lösung des Na-Zinkats untersucht. Comey und Loring Jackson[222]) haben aus der Lösung mit Alkohol zwei Präparate erhalten, eine weiße bei 100° schmelzende Masse von $H_2Na_4Zn_3O_6 \cdot 17H_2O$ (?) und Kristalle von $HNaZnO_2 \cdot \frac{7}{2} H_2O$, die bei 300° nicht schmelzen und nach Förster und Günther[223]) nicht $\frac{7}{2}$, sondern $3H_2O$ enthalten. Dazu stimmt die Angabe von Jordis[224]) nicht, daß Na_2ZnO_2 bei 150° zerfällt.

Löslichkeitsversuche ergaben folgende Zahlen.[225]) In 20 ccm an $Zn(OH)_2$ gesättigter Lösung befinden sich a Gramm Zn und b Gramm Na (die Verdünnung des NaOH beträgt also v Liter).

a	0,0040	0,0150	0,0442	0,1771	0,9630	0,2481	0,3700
b	0,1012	0,1978	0,4278	0,6670	0,9660	1,4951	2,9901
v	4,55	2,33	1,07	0,70	0,48	0,31	0,16

Auch diese Zahlen gestatten leider keine Berechnung, da nur die konzentrierteste Lösung stabil ist, während die anderen langsam $Zn(OH)_2$ wieder abscheiden. Es scheint sich hier um einen jener interessanten Zwischenzustände zu handeln, von denen man zurzeit noch nicht weiß, ob man sie den kolloidalen zurechnen soll oder nicht (s. u.).

Daß wenigstens ein Teil des gelösten $Zn(OH)_2$ in irgendeiner Form als Salz und nicht völlig als Kolloid gelöst ist, zeigt die Tatsache, daß die $Zn^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration endliche, wenn auch sehr kleine Werte hat, und daß etwas Zinkatanion mit diesem in der Lösung koexistieren muß; denn die Zinkatlösungen geben z. B. mit Schwefel-Ionen ZnS-Niederschlag. Weiterhin spricht dafür das von Kremann[227b]) bei Überführungsversuchen gewonnene Resultat (vergl. dazu Bonsdorff[211a]) u. [230])).

Nach Wilsmore[226]) hat eine Lösung von $1\,KOH + n\,K_2ZnO_2$ pro Liter die Potentialdifferenz π gegen Zn bei 25°

n	π	Z
0	$0{,}959 \pm 0{,}004$	
0,01	$0{,}966 + 0{,}007$	$2{,}10^{-17}$

Aus π folgt eine Konzentration des $Zn^{\cdot\cdot}$-Ions von etwa z.

Hantzsch[227]) nimmt an, daß außer in hochkonzentrierten Lösungen fast gar kein Zinkat, sondern meist kolloidales Hydroxyd vorhanden ist, und stützt sich auf folgende Experimente. Eine Lösung von $1\,ZnSO_4 + 9NaOH = Na_2SO_4 + Zn(OH)_2 + 7NaOH$ hat fast die gleiche spez. Leitfähigkeit wie $Na_2SO_4 + 7NaOH$; wenn die Verdünnung mehr als 200 Liter beträgt. Mit steigender Konzentration ist sie anfangs etwas kleiner, es ist also vermutlich Zinkat vorhanden, sie steigt aber schnell an und es fällt $Zn(OH)_2$ aus. Kochen oder NaCl-Zusatz bewirkt Fällung, eine Erscheinung, die entweder als eine gewöhnliche Kolloidfällung durch Salzzusatz oder aber als eine Folge von (vielleicht mit einer Hydrolyse in Zusammenhang stehenden) Massen-

wirkung des Na-Ions aufgefaßt werden kann. Eine Entscheidung dieser Alternative läßt sich möglicherweise durch Variation des zugesetzten Salzes herbeiführen.

Die Verseifung von Äthylacetat erfolgt bei 15⁰ in einer Lösung von $1ZnSO_4 + 12NaOH$ in 100 Litern ebenso schnell als in $1Na_2SO_4 + 10NaOH$ bei gleicher Verdünnung, aus der Zn-Lösung fällt rasch ein Niederschlag.[227b)]

Da mithin die Gegenwart des Zn-Hydroxyds in der Lösung auf deren OH'-Konzentration sowie Leitfähigkeit[227a)] keinerlei Einfluß ausübt, so erscheint der Schluß von Hantzsch für die Hauptmenge des gelösten Zn gerechtfertigt.[227b)] Man wird aber, wie das prinzipiell für jeden Stoff geschehen muß, der kolloidal in Lösung gehen kann, neben einem kolloiden Anteil einen andern, wenn auch vielleicht sehr kleinen Teil im gewöhnlichen Lösungszustand annehmen dürfen, und es muß der Zukunft überlassen bleiben, die für dieses wichtige Gebiet geltenden Gleichgewichtsbeziehungen aufzudecken.

Kunschert[228a)] hat die elektromotorischen Kräfte von Konzentrationsketten gemessen, die $Zn(OH)_2$ in NaOH als Elektrolyten und Zn Elektroden enthielten. Er fand für c Mol Zn und z_1 und z_2 Mol NaOH pro Liter π_1 Millivolt. π_2 enthält die unter Berücksichtigung der Flüssigkeitspotentialdifferenz korrigierten Werte. An Zn_1 und Zn_2 sind kleine Korrekturen für die Menge des durch Zn gebundenen OH angebracht (rund 1 Proz.). Aus den Zahlen berechnet Kunschert den Quotienten $\frac{n}{m}$, der das Verhältnis der Molarexponenten der Gleichgewichtsgleichung angibt. In verdünnten Lösungen nähert sich $\frac{n}{m}$ dem Werte 3, entsprechend $Zn^{\cdot\cdot} + 3OH' = HZnO_2 + H_2O$, in konzentrierten 4, entsprechend $Zn^{\cdot\cdot} + 4OH' = ZnO_2'' + 2H_2O$. Für dieses Gleichgewicht ergab sich $\frac{c_{Zn^{\cdot\cdot}} \cdot c^4_{OH'}}{c_{ZnO_2''}} = 4 \cdot 10^{-13}$ und die Spannung Zn Elektrode gegen die Lösung $\pi_1 = 1,130 - 0,029 \log \frac{c_{ZnO_2}}{c_{OH^4}}$ Volt gegen H-Elektrode.

c	z_1	z_2	π_1	π_2	$\frac{n}{m}$
0,0097	1,93	0,95	22	29	4,0
0,0097	0,95	0,46	22	32	3,8
0,0097	0,95	0,36	31	44	4,0
0,0097	0,95	0,176	47	71	3,5
0,00484	0,945	0,965	28	36	5,1
0,00484	0,965	0,475	18	28	3,4
0,00484	0,965	0,181	52	76	3,7
0,00484	0,965	0,088	59	94	3,3
0,0024	0,9676	0,906	60	94	3,3
0,012	0,453	0,208	30	41	4,4
0,0097	0,36	0,186	16	25	3,2

Andere Zinkate hat Bertrand[228b)] beschrieben. Er erhielt aus gemeinschaftlicher ammoniakalischer Lösung neben $Sr(OH)_2$ und $Zn(OH)_2$ $Sr(HZnO_2)_2 \cdot 7H_2O$ und analog $Ba(HZnO_2)_2 \cdot 7H_2O$, ferner auch $Ca(HZnO_2)_2 \cdot 4H_2O$.

Den Zinkatlösungen resp. alkalischen Zn-Lösungen kommt eine gewisse praktische Bedeutung zu, die sich hauptsächlich, wie bei analog verwerteten Lösungen andrer Metallsalze, auf den äußerst geringen Gehalt an Metallkationen gründet. Denn einmal kommen dadurch die Vorteile zur Geltung, welche z. B. eine Lösung von guter Leitfähigkeit, geringem Gehalte an aktuellen und großem an potentiellen Kationen für die Elektrolyse und Galvanostegie besitzt, Vorteile, die bekanntlich in hohem Maße den komplexen Cyaniden innewohnen; andrerseits aber kann umgekehrt diese geringe und praktisch konstante Konzentration der aktuellen $Zn^{\cdot\cdot}$-Kationen vermöge der durch sie bedingten Erhöhung des Reduktionspotentials der mit ihrem Metalle kombinierten Lösung mit Vorteil ausgenutzt werden. So sind denn einerseits die Zinkatlösungen als Bäder für elektrolytische Zn-Gewinnung, andrerseits für Reduktionszwecke, z. B. für die Indigoküpe, in Vorschlag und in Anwendung gekommen. Besondere Erwähnung verdient die Konstruktion des seinerzeit als Akkumulator vorgeschlagenen Cupronelements.

Der stromliefernde Prozeß dieser Kette beruht anscheinend auf der Abscheidung von Cu durch Zn nach dem Schema

$$Zn + Cu_2O + H_2O \longrightarrow Cu + Zn(OH)_2.$$

Als Elektrolyt ist NaOH mit Vorteil verwendbar, weil es die $Zn^{\cdot\cdot}$-Ionen auf einen sehr kleinen Betrag reduzieren und gut konstant halten kann, so daß die Lösungstension des Zn höher ist als gegen andere Elektrolyte.

Indessen reicht auch die Löslichkeit des $Zn(OH)_2$ in anderen Salzen, z. B. NaCl (s. S. 339), hin, um eine definierte $Zn^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration zu schaffen und zu erhalten. Über die Spannungsverhältnisse des Elements macht R. Lorenz[229]) folgende Angaben.

Ein Element $Zn - 1\,n\,NaCl - Cu_2O$ zeigte bei der Schließung durch Ω Ohm folgende Klemmenspannungen π in Volt und Einzelpotentiale a am $Zn \longrightarrow NaCl$, b am $Cu_2O \longrightarrow NaCl$.

Ω	π	a	b
1000	0,903	+0,525	−0,378
100	0,802	+0,500	−0,302
10	0,442	+0,447	+0,005
1	0,218	+0,409	+0,191
0,1	0,054	+0,370	+0,316

Die Spannung hängt also, wie zu erwarten, sehr stark von der Beanspruchung ab, nach Lorenz verträgt das Element 0,5 Amp./qdm Elektrodenfläche.

Ein eigentliches Cupronelement mit NaOH statt NaCl hat eine bedeutend höhere elektromotorische Kraft und verträgt auch stärkere Beanspruchung aus den oben gegebenen Gründen; zum Vergleiche mögen folgende Daten dienen (I für NaCl, II für NaOH):

Ω	π_I	π_{II}	$\frac{\pi_{II}}{\pi_I}$
170	0,737	1,038	1,41
10	0,593	0,918	1,55
1	0,290	0,765	2,64
0,1	0,047	0,288	6,1

Nach Wilsmore[226]) beträgt der Potentialsprung vom Zn zu einer an KOH normalen, an K_2ZnO_2 n Äquivalente enthaltenden Lösung π Volt.

n	π
0	0,959
0,01	0,966

Wesentlich anders gegen $Zn(OH)_2$ als die Alkalien verhält sich NH_4OH. Wir haben hier mit gewissen, sonst nicht häufigen Isomerieverhältnissen zu tun. Denn die Fähigkeit des Zn, in Gestalt seines Hydroxyds eine wenn auch sehr schwache Säure zu bilden, konkurriert mit seiner Neigung zur Bildung komplexer Metallkationen, deren es gerade mit NH_3 mehrere bilden kann. Während man nun die Löslichkeit des $Zn(OH)_2$ in KOH usw. ohne Bedenken durch Bildung des Zinkatanions ZnO_2'' erklären durfte, event. mit der oben besprochenen Einschränkung, konnte vor Anwendung physikochemischer Methoden für den Zustand der ammoniakalischen Lösung des $Zn(OH)_2$ eine Entscheidung nicht getroffen werden. Nachdem aber neuerdings eine Anzahl Untersuchungen gerade auf diesen Punkt gerichtet worden sind, kann es als höchstwahrscheinlich gelten, daß das Zn in dieser Lösung im wesentlichen in Form komplexer Zinkammoniakkationen existiert.

Zunächst wird dies durch Überführungsversuche bewiesen, denn Zn wandert zur Kathode.[230])

Löslichkeiten nach W. Herz[231]) enthält die folgende Tabelle, welche unter c die Normalität des NH_4OH, unter z die von Zn (Mol Zn pro Liter) ausdrückt, für 17^0—19^0 gilt und mit $Zn(OH)_2$ gewonnen wurde, welches bei 60^0—70^0 getrocknet war.

c =	0,0942	0,236	0,707
z =	0,0011	0,011	0,059
$\frac{c}{z}$ =	85,5	21,4	12,0

Wie die dritte Zeile unter $\frac{c}{z}$ deutlich erkennen läßt, und wie zu erwarten, wächst die Löslichkeit relativ stark mit c.[232])

H. Euler[233]) untersuchte verschiedene Präparate von $Zn(OH)_2$, A enthielt 74, B 55, C 71 Proz. H_2O, D war bei 110^0 getrocknet. Ihre Löslichkeit war, wie die folgende Tabelle zeigt, um so größer, je wasserreicher das Präparat.

	$t^0 = 15^0$—17^0			$t^0 = 21^0$	
	c	z		c	z
A	0,485	0,013	C	0,500	0,0097
	0,97	0,034		0,253	0,0029
B	0,485	0,010	D	0,518	0,0070
				0,259	0,0022

Nach Bonsdorff[230])[211a]) lösen sich bei 25^0 pro Liter c-normalen NH_3 a Gramm ZnO

c	a
0,321	0,34
0,643	0,845
1,215	2,70
1,928	5,07
2,570	7,01
3,213	10,16

Euler[234]) bestimmte weiter die Potentialdifferenzen von Ketten des Schemas $Zn — ZnSO_4 (c = 0,05) — NH_4OH + Zn(OH)_2 — Zn$ und berechnete nach der Nernstschen Formel $\pi = 0{,}0588. \log \frac{c_1}{c_2}$ die $Zn^{\cdot\cdot}$-Ion-Konzentration der Ammoniaklösung. Er fand unter der Annahme der Reaktion $Zn^{\cdot\cdot} + 4NH_3 \rightleftarrows Zn(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$ die Komplexkonstante

$$k = \frac{C_{Zn^{\cdot\cdot}} \cdot C^4_{NH_3}}{C_{Zn(NH_3)_4^{\cdot\cdot}}} = 2{,}6 \cdot 10^{-10}.$$

Darnach besäße das komplexe Kation die Formel $Zn(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$

Dagegen kommt Bonsdorff[235]) ebenfalls auf Grund von Potentialmessungen zu dem Schlusse, daß das komplexe Kation nach der Formel $Zn(NH_3)_3^{\cdot\cdot}$ zusammengesetzt sei.

Derselbe Autor maß auch Leitfähigkeiten und fand für Lösungen, die bezüglich $^1/_2Zn(OH)_2$ 0,01 und bezüglich NH_3 c normal waren, bei 18° die Werte unter π. Zum Vergleiche ist eine Reihe mit $^1/_2Ba(OH)_2 = 0{,}01$ (III) sowie die spez. Leitfähigkeit der reinen NH_3-Lösung (I) beigegeben.

c	I	II	III
0,5	$7{,}0 \cdot 10^{-4}$	$8{,}4 \cdot 10^{-4}$	$22{,}1 \cdot 10^{-4}$
1	9,0 „	10,8 „	23,1 „
2	10,6 „	13,1 „	23,5 „
3	10,9 „	13,8 „	23,4 „
4	10,7 „	13,6 „	22,2 „
7	8,2 „	11,2 „	17,6 „
10	5,4 „	8,2 „	13,5 „

Die sämtlichen Resultate Bonsdorffs sind ($\varkappa$ = spez. Leitfähigkeit bei 18°, z = Äquivalente $Zn(OH)_2$ pro Liter)

c	z =	0	0,01	0,02	0,03	0,04
0,25	$\varkappa \cdot 10^4 =$	5,6	6,4	—	—	—
0,5		6,8	8,6	10,2	—	—
1		8,9	11,1	13,5	15,6	17,0
1,5		9,9	12,6	15,2	17,5	19,5
2		10,6	13,4	16,2	18,8	21,1
2,5		10,9	13,8	—	—	—
3		10,9	14,0	17,0	19,6	22,3
4		10,8	13,7	16,8	19,5	22,3
5		10,1	—	16,0	19,0	21,5
7		8,1	10,8	13,9	16,5	19,2
10		5,4	8,1	10,2	12,1	14,2

c	z	$\varkappa \cdot 10^4(NH_3)$	$\varkappa \cdot 10^4(Zn(OH)_2 + NH_3)$
2,5	0,1	10,9	32,7
2,5	0,05	10,9	24,3
2,5	0,025	10,9	18,3
2,5	0,0125	10,9	14,5
2,5	0,0063	10,9	11,2

Durch Untersuchung ihres katalytischen Effekts auf die Acetonkondensation ergab sich für die Hydroxylionen einer Lösung von 0,234 Mol

$^1/_2 Zn(OH)_2$ und 2,36 Mol NH_3 pro Liter das Resultat, daß ungefähr 3,5 mal soviel OH' vorhanden ist als in normaler NH_3-Lösung.

Für die Annahme komplexer Zn-NH_3-Kationen sprechen auch einige andere Gründe. Nach Herz[236]) diffundiert im Dialysator aus der ammoniakalischen Lösung etwas Zn, was in Alkalilösung nicht geschah. Ferner maß Herz[237]) folgende Löslichkeiten in substituierten Ammoniaken statt NH_3 (s. o.)

in CH_3NH_3OH			in $C_2H_5NH_3OH$		
c	z	$\frac{c}{z}$	c	z	$\frac{c}{z}$
0,0944	0,0005	189	0,068	0,0003	230
0,472	0,0081	58	0,51	0,0045	113
0,944	0,03	31	0,68	0,0098	69

Die Löslichkeit ist also bedeutend kleiner als in NH_4OH. Die beiden entsprechenden Dialkylamine lösen $Zn(OH)_2$ fast gar nicht.

Daraus darf man schließen, daß es im wesentlichen nicht die Zinkatbildung ist, welche die Löslichkeit in NH_4OH erhöht, denn die substituierten Ammoniake sind stärkere Basen als NH_4OH, aber offenbar weniger befähigt zur Komplexbildung.

Auf elektrischem Wege entsteht ZnO nach Saxén[238b]), wenn verdünntes $ZnSO_4$ zwischen Zn-Elektroden mit hoher Spannung elektrolysiert wird.

Zinkoxyd. Das Zinkoxyd, ZnO = 81,4, wird in der Natur gefunden und bildet sich reichlich in Zinkhüttenöfen. Es zeigt, wenn es kristallisiert ist, deutlich den kristallographischen Charakter seines Metalls, indem es im wesentlichen hexagonal, gelegentlich aber auch regulär auftritt.[238]) Die Achsen des hexagonalen Kristalls zeigen a : c = 1 : 1,622 bis 1 : 1,603.[238a])

Über sein spez. Gewicht liegen viele Angaben vor. Filhol[239]) fand 5,612, Boullay[240]) 5,600, Karsten[240]) 5,734, Brügelmann[241]) 5,78 für aus $Zn(NO_3)_2$ durch Glühen erhaltenes, dagegen 5,52 wenn es aus $Zn(OH_2)$, und 5,42 wenn es aus $ZnCO_3$ dargestellt war. Beim Glühen von $Zn(NO_3)_2$ bleiben übrigens Stickstoffoxyde zurück.[242])

Künstlich kann das amorphe ZnO zum Kristallisieren gebracht werden, wenn es sehr stark im O_2-Strome geglüht wird.[243]) Es hält sehr hohe Hitzgrade aus, ohne sich zu verändern[244]); dagegen genügt bei Anwesenheit reduzierender Stoffe schon mäßige Hitze zur Zersetzung.

So kann es durch H_2[245])[246]) CO_2[245]) und andere Stoffe zu Zn reduziert werden, die Temperatur merklicher Reduktion liegt[247]) für H_2 bei etwa 450°. Dagegen entsteht aus Zn und H_2O ZnO.[248]) Die Angaben von Hampe und Schnabel[249]) über die Reaktion $ZnSO_4 + CO \rightleftarrows ZnO + SO_2 + CO$ fordern zu weiteren Untersuchungen auf.

Über die Bildungswärme des ZnO aus Zn + O liegen viele Angaben vor. Die Zahlen 84408 cal von Dulong[250]), 86900 von Andrews[250]), 84500 von Favre und Silbermann[250]), 85300 von Marignac[250]), 85500 von Woods[251]), 85430 von Thomsen[252]) stimmen untereinander. Dagegen fand Ditte[253]) für verschieden stark geglühte Präparate Lösungswärmen, aus denen de Forcrand auf verschiedene Modifikationen mit verschiedener Bildungswärme schloß[252a]), obwohl Marignac[253]) längst die Fehlerhaftigkeit der Ditteschen Zahlen nachgewiesen hatte.

Von den oben gegebenen Daten verdienen das meiste Vertrauen die von Thomsen, Marignac und Woods.

Lösungswärmen maß auch Berthelot.[254]) Thomsen[252]) berechnet

$$Zn + O + H_2SO_4\,aq = ZnSO_4\,aq + 106090\ cal$$

$$Zn + O + 2HNO_3\,aq = Zn(NO_3)_2\,aq + 102510\ cal.$$

Die spezifische Wärme des festen ZnO beträgt[255]) nach Regnault 0,1248, nach Neumann 0,132.

Die Löslichkeit in H_2O bei 18° berechnen Dupré und Bialas[256]) nach Leitfähigkeitsmessungen zu 1 Teil in $2{,}36 \cdot 10^5$ Teilen H_2O.

Zinkperoxyd. Ein Zinkperoxyd scheint zu existieren, wie schon Thénard[257]) und Haas[258]) zeigten. de Forcrand[259]) beschrieb eine ganze Reihe Peroxyde der verschiedensten Formeln, mit und ohne H_2O-Gehalt (Zn_4O_7, Zn_3O_5 usw.), darunter auch ZnO_2, und maß auch deren Lösungswärmen in Säuren[260]), doch wurden diese Stoffe von Kuriloff[261]) für Gemische von ZnO mit ZnO_2 erklärt.

Aus $Zn(OH)_2$ und H_2O_2 erhielt Kuriloff[262]) kleine Kristalle von H_2ZnO_4, die bei 180° zerfallen und mit Säure H_2O_2 ergeben.

Zinksulfid. Das Zinksulfid, ZnS = 97,5, findet sich als Blende und Würtzit in der Natur und ist eines der wichtigsten Zn-Erze. Wie viele andere Zinkderivate zeigt es die Eigenschaft der Dimorphie und erscheint, wie das metallische Zn, teils regulär (Blende), teils hexagonal (Würtzit). Der Würtzit scheint die, wenigstens bei hoher Temperatur, stabilere Form zu sein, denn bei künstlicher Darstellung entstehen meistens, zumal durch Sublimation in indifferenten Gasen, hexagonale Kristalle.

Die Blende findet sich häufiger natürlich als der Würtzit, den man auch überhaupt noch nicht lange kennt. Seinen Namen erhielt dieser von Friedel[263]), der einen natürlichen ZnS-Kristall hexagonal fand. Fast gleichzeitig gelang seine künstliche Darstellung durch Sublimieren von ZnS in H_2 bei lebhafter Rotglut.[264]) Die Entdecker dieses Verfahrens nahmen zur Erklärung dieser Umwandlung eine Zwischenreaktion mit H_2 an, die wohl möglich, aber durchaus nicht notwendig ist, da ja für dies Eintreten der Umwandlung der Unterschied in den chemischen Potentialen beider ZnS-Modifikationen eine vollkommen ausreichende Begründung bildet.

Eine Zwischenreaktion könnte zwar den Umwandlungsprozeß beschleunigen, aber es gelang Sidot[265]), die Umwandlung anstatt in H_2 in H_2S, S, SO_2 und auch in N_2-Atmosphäre durchzuführen, eine Zwischenreaktion mit Stickstoff aber wird man nicht gern annehmen. Die Würtzitkristalle wurden auch aus ZnO oder Silicat in S-Dampf bei Rotglut erhalten[266]), wobei zu beachten ist, daß bei tieferer Temperatur ZnS durch Oxydation mit O_2 aufgeschlossen werden kann.

Der Würtzit wurde noch nach verschiedenen anderen Methoden dargestellt von Hautefeuille[267]) direkt aus amorphem ZnS, von R. Lorenz[268]) aus Zn-Dampf und H_2S, von Mourlot[269]) durch Sublimation im elektrischen Ofen, von Viard[270]) durch Überleiten von $ZnCl_2$-Dampf über Sulfide, speziell SnS, aus der Schmelze von $ZnSO_4$, BaS und CaF_2 von Deville und Troost.[264])

Besonders die Bereitungsweise Mourlots zeigt, daß hohe Temperatur die Bildung der hexagonalen Modifikation begünstigt.

Die regulären Blendekristalle sind auch künstlich erhalten worden, zum Beispiel aus $ZnCl_2$-Dampf und H_2S[271]) und auf nassem Wege von Sénarmont[272]) durch Erhitzen von ZnS mit H_2S und H_2O im geschlossenen Rohre. Es läßt sich vermuten, daß das erstgenannte Verfahren nur durch Zufall Blende anstatt des Würzits ergeben hat.

Außer nach anderen pyrochemischen Verfahren, wie z. B. kristallinisch aus K_2S und Zn-Salz bei 175°[273]), oder aus $ZnO + CS_2$ bei Weißglut[274]), bildet sich das Zn-Sulfid auch auf nassem Wege durch Fällung von Zn-Salzen mit H_2S oder Alkalisulfiden (s. u.). Bei 200° erfolgte angeblich quantitativ die Reaktion $ZnS + J_2 \longrightarrow ZnJ_2 + S$.[275])

Es hat stets die Zusammensetzung ZnS (sofern nicht, wie bei der natürlichen Blende, fremde Metalle beigemischt sind), mit Ausnahme der Form des Voltzits, den Fournet[276]) als Zn_5S_4 vom spezifischen Gewichte 3,66 beschreibt, und des von Schiff[277]) aus Zn-Salzen mit K_2S_5 gefällten ZnS_5, das von Säuren unter S-Abscheidung gelöst wird. Eine Formel ZnS_2 dagegen, die Arfvedson[278]) aufstellte, beruht auf einem Rechenfehler.[279])

Die spezifischen Gewichte der beiden Formen des ZnS schwanken für beide um 4,0, ebenso ist auch die Härte beider fast dieselbe, etwa 3,5 bis 4 nach Mohs, das Achsenverhältnis des Würtzits beträgt etwa 1 : 0,935. Die Daten schwanken bei den Mineralien wegen der häufigen Beimischung isomorpher Sulfide.[280]) Der kubische Ausdehnungskoeffizient der Blende zwischen 15° nnd 45° beträgt $3{,}6 \cdot 10^{-5}$ pro Grad.[281]) Nach Cussak[280]) schmilzt Blende bei 1049°. ZnS entsteht kristallinisch aus Zn + S unter starkem Druck.[282])[284])

Bildungswärme. Thomsen[283]) berechnet: $Zn + S = ZnS + 41\,580$ cal (bei 18°).

Die spezifische Wärme der Blende fand Neumann zu 0,1145, Regnault zu 0,1230, Kopp zu 0,120.[285])

Das ZnS gehört wie andere Sulfide zu den wenigst löslichen Salzen seines Metalls und daher fällt es aus den meisten Zn-haltigen Lösungen schon durch H_2S, falls keine großen Mengen freier Säure vorhanden sind, z. B. fällt es aus Sulfat, Nitrat usw. nicht quantitativ, wohl aber aus Acetat, und Thomsen macht darauf aufmerksam, daß im letzten Falle die Wärmetönung positiv, im ersten negativ ist. Wie gering seine Löslichkeit ist, folgt daraus, daß eine an ZnS gesättigte wässrige Lösung von NaHS (0,39 Mol pro Liter) ca. 10^{-17} mal soviel Zn-Ionen enthält als 0,5 molare $ZnSO_4$-Lösung.[286]) Das ZnS löst sich bedeutend weniger in H_2O als Carbonat und Oxyd, daher wandeln sich diese in wässriger Suspension bei Zutritt von H_2S in ZnS um.[287])

Wenn jedoch die Lösungen sauer sind oder wegen der Stärke des Anions des benutzten Zn-Salzes bei der Fällung durch H_2S sauer werden würden, so unterbleibt die Reaktion entweder ganz oder doch zu einem Teile. Die Mengenverhältnisse spielen natürlich dabei die ausschlaggebende Rolle, zum Beispiel fällt aus einer Lösung, die pro Gramm $ZnSO_4$ a Gramm H_2O enthält, bei dauernder Sättigung mit H_2S von gewöhnlichem Drucke der Bruchteil γ des Salzes als ZnS.[288])

a	1,575	3,038	4,973	10,22	20,11	76,95
γ	0,0864	0,1719	0,2215	0,2427	0,33301	0,5096.

Je mehr also die Lösung $ZnSO_4$ enthält, desto weniger vollständig erfolgt die Fällung, denn da sich die Dissoziation der H_2SO_4 mit wachsender Verdünnung verhältnismäßig wenig ändert, so kommt die Steigerung der Verdünnung, vorausgesetzt, daß stets H_2S bis zur Sättigung zugeführt wird, im wesentlichen auf eine Abschwächung der Massenwirkung der H_2SO_4 hinaus.

Ausführliche Studien über dieses Gleichgewicht verdankt man Ostwald.[288a]) Eine Säure von v Liter/Mol löst soviel ZnS, daß die Lösung n Proz. H_2S derjenigen Menge von H_2S enthält, die der anwesenden Säure

äquivalent sein würde. (Temperatur anscheinend die des Zimmers, Druck des H_2S über der Lösung nicht reguliert.)

v	HCl	HNO_3	H_2SO_4	HCl + NaCl	$HKSO_4$	$HNaSO_4$	HNH_4SO_4	$H(Mg^1/_2)SO_4$
1	n = 4,11	3,19	2,38	6,66	1,55	1,67	1,70	1,94
2	3,80	3,20	2,37	4,45	1,72	1,84	1,85	2,05
4	3,45	3,17	2,40	3,70	1,85	1,95	2,06	2,13
8	3,17	3,01	2,41	2,21	1,89	1,96	2,16	2,22

Weiteres Material für diese Beziehungen enthalten die Abhandlungen von v. Zotta[289]) und besonders von Schürmann[290]), der sich mit dem Teilungsgleichgewicht von H_2S und H_2SO_4 zwischen Zn und einem zweiten Metall beschäftigt.

Obwohl das ZnS zu den schwerst löslichen Salzen des Zn gehört und sogar aus K_2ZnCy_4 durch Na_2S unter Umständen gefällt werden kann[291]), so ist es doch möglich, wässrige Flüssigkeiten zu bereiten, die reichliche Mengen von ZnS enthalten. Es handelt sich dabei jedoch um kolloidale Löslichkeit. Denn das ZnS neigt, wie viele Sulfide, diesem Zustande zu. Wenn es aus einer Flüssigkeit gefällt wird, in der seine wahre Löslichkeit sehr geringfügig ist, so bildet es einen amorphen Niederschlag, während es kristallin ausfällt resp. unter der Lösung kristallin wird, sofern es sich darin etwas besser lösen kann, also z. B. wenn eine schwache Säure zugegen ist.[292]) Das amorph gefällte ZnS aber geht leicht kolloidal in Lösung, so wenn H_2S dauernd durch seine wässrige Suspension streicht; desgleichen löst es sich in NaHS-Lösung[293]), doch kann in diesem Falle wahre Löslichkeit die Ursache bilden. Der Kolloidzustand kann auch eintreten, wenn die Fällung aus alkalischer Lösung erfolgt, wogegen die Gegenwart von Salzen, wie bei anderen Kolloiden, sofort Präzipitation bewirkt.[292])[294])

Das ZnS im Zustande eines definierten Hydrats zu fällen, ist mehrfach versucht worden, jedoch ohne Erfolg.[295]) Auch den Wärmetönungen, die nach Berthelot[296] bei der Fällung entwickelt werden, kann vorläufig noch nicht viel Bedeutung zugeschrieben werden.

NaHS von 0,39 Äquivalent pro Liter, welches an ZnS gesättigt ist, enthält $9{,}6 \cdot 10^{-19}$ mal soviel $^1/_2Zn^{\cdot\cdot}$ pro Liter[297]) als 0,1 äquivalentes $ZnSO_4$.

Der Aufschluß des ZnS für die Metallgewinnung kann in verschiedener Weise erfolgen. In den letzten Jahren sind mehrfach Verfahren vorgeschlagen worden, welche sich auf die Überführung in ein lösliches Salz mit nachfolgender Elektrolyse gründen. Diese Überführung kann durch Oxydation mit Chlor oder anderen Oxydationsmitteln geschehen, oder auch durch Rösten unter Luftzutritt.

Das ZnS wird in der Analytik als Wägungsform für Zn benutzt. Anstatt der Gewichtsanalyse sind jedoch auch Titrationsverfahren angegeben worden, so z. B. die jodometrische Oxydierung des H_2S durch J.[298])

Anhangsweise mögen noch Versuche über die Bildung von Doppelsulfiden[299]) Erwähnung finden. Obwohl es nicht ganz feststeht, ob hier wirklich Individuen gewonnen worden sind, die einen selbständigen Abschnitt verlangen würden, soll doch nicht behauptet werden, daß die Annahme von Gemischen mehr Wahrscheinlichkeit für sich habe.

Es wurde ZnS mit viel S und K_2CO_3 bei Hellrotglut geschmolzen und aus der Schmelze farblose rhombische (?) Blättchen isoliert, die beim Glühen in Luft oder H_2 sich nicht veränderten, auch in H_2O sich nicht lösten und

der Formel $K_2Zn_3S_4$ entsprachen (das Na-haltige Präparat gleicher Zusammensetzung gab an H_2O Na_2S ab). Mit $AgNO_3$ entstand daraus schwarzes $Ag_2Zn_3S_4$. Auch mit Cu wurde ein Doppelsulfid erhalten.

Kolloidales Zinksulfid. Das Hydrosol des Zinksulfids ist von Winssinger[299a]) auf zwei Arten dargestellt worden. Einmal nach einer Methode, welche ähnlich auch von Spring und Prost zur Gewinnung des Kupfersulfid- und Cadmiumsulfidhydrosols angewendet worden ist. Sie besteht darin, daß das Gel des Zinksulfids aus neutraler oder besser ammoniakalischer Zinksulfatlösung durch Schwefelwasserstoff gefällt und dieses dann durch Dekantieren mit Schwefelwasserstoffwasser in das Hydrosol übergeführt wird. Es tritt also durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf das von Elektrolyten befreite Gel Peptisierung desselben ein. Die andere Methode beruht darauf, daß das reine Zinkhydroxyd in Wasser suspendiert und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in das Sulfidsol übergeführt wird. Hier wird die Bildung des Hydrosols von vornherein durch die Abwesenheit von Elektrolyten begünstigt. Der überschüssige Schwefelwasserstoff läßt sich aus dem Hydrosol durch Erhitzen desselben zum Sieden entfernen, doch ist allzu langes Kochen zu vermeiden, weil sonst leicht Gelbildung eintritt. Das ausgefällte Gel kann aber neuerdings wieder durch Schwefelwasserstoff peptisiert werden. Durch sämtliche Elektrolyte wird das Hydrosol gelatiniert. Nach Arthur Müller[299b]) begünstigen Medien mit hoher innerer Reibung in bedeutendem Maße die Hydrosolbildung; es ist ihm deshalb gelungen[299c]), ein wenn auch nur wenige Tage haltbares Hydrosol des Zinksulfids durch Mischen von Zinksulfatlösung mit Glyzerin und Schwefelammonium darzustellen. Hierbei tritt zunächst anscheinend keine Veränderung ein, erst allmählich zeigt sich eine milchartige Trübung, bis schließlich nach einigen Tagen Flocken des Zinksulfidgels sich ausscheiden. Durch die hohe innere Reibung des Glyzerins wird die Reaktionsgeschwindigkeit des Gelbildungsvorgangs, die unter gleichen Verhältnissen in wässriger Lösung unendlich groß ist, ganz bedeutend verringert.

Das Zinksulfidhydrosol erscheint in stark verdünntem Zustande und in dünner Schicht bei durchfallendem Lichte vollkommen ungefärbt, in konzentrierterem Zustande oder starker Schicht erkennt man einen orangeroten Farbenton; daher zeigt das Absorptionsspektrum desselben eine starke Schwächung der violetten, blauen und grünen Strahlen, während die gelben und roten unvermindert bleiben. Im auffallenden Lichte erscheint das Hydrosol namentlich in konzentriertem Zustande als eine weiße, milchähnliche Flüssigkeit (Lottermoser).

Zinkselenid und Tellurid. Aus Zn und H_2Se entsteht bei Rotglut unter großer Wärmeentwicklung ZnSe = 144,6 in dunkelroten Kristallen des regulären Systems.[300])

Es kann auch aus $ZnSeO_4$ durch Reduktion mit C und H_2 in hexagonalen Kristallen erhalten werden.[301]) Es hat das spezifische Gewicht $d_{15^\circ} = 5{,}40$ [300]) und löst sich in konzentrierter HCl[301]), ist darnach also wohl schwerer löslich als das schon in verdünnter Säure lösliche ZnS.

Aus Zn und Se erhaltenes kristallinisches ZnSe hat die Bildungswärme[302])

$$[Zn] + [Se] = [ZnSe] + 40400 \text{ cal.}$$

In ganz ähnlicher Weise erhielt Margottet[300]) ZnTe = 143,0 in regulären Kristallen vom spezifischen Gewicht $d_{15^\circ} = 6{,}34$.

Die Bildungswärme beträgt[303])

$$[Zn] + [Te] = [ZnTe] + 37300 \text{ cal.}$$

Zinknitrid. $Zn_3N_2 = 224,3$ entsteht bei schwacher Rotglut aus $Zn(NH_2)_2$ als graues Pulver, das unter Abschluß von O und H_2O hitzebeständig ist, jedoch mit H_2O sofort $Zn(OH)_2$ und NH_3 bildet.[304]) Auch bei der Elektrolyse von Ammonsalz mit Zn-Elektroden soll sich ein Nitrid bilden.[305]) Zn und HN_3 geben anscheinend $Zn(N_3)_2$, das aber rasch zerfällt.[306])

Zinkphosphide und Arsenide. Auf pyrochemischem Wege sind mehrere Zinkphosphide aufgefunden worden, deren Formeln jedoch zum Teil vermuten lassen, daß es keine Individuen sind. Hvoslef[307]) schmolz Zn mit Na-Phosphat und bekam graues kristallines ZnP_2 (51,5 Proz. Zn), Reduktion von $ZnO + H_3PO_4$ durch Kohle gab Zn_3P_2 (76,25 Proz. Zn).

Aus ZnS, Alkaliphosphat und Kohle entstand bei Weißglut bleigraues Zn_3P_2[308]) in Kristallnadeln vom spezifischen Gewicht 4,21 (im Mittel 75,9 Proz. Zn), gelegentlich gemengt mit ZnP (69,2 Proz. Zn).

Wenn Zn_3P_2 mit verdünnten Säuren behandelt wurde, blieb gelbes ZnP_4 (34,3 Proz. Zn) zurück.[308])

Das einzige wahrscheinlich individuelle dieser Produkte, Zn_3P_2, wurde auch von anderen Autoren erhalten.[309])

ZnHP erhielten E. Drechsel und B. Finkelstein.[310])

Mit As im Verhältnis As : Zn = 2 : 3 gemischt, gibt Zn unter 6500 Atmosphären Druck eine homogene, kristalline Masse.[311]) Das Arsenid Zn_3As_2 entsteht in Oktaedern beim Überleiten von As-Dampf in H-Atmosphäre über erhitztes Zn.[312])

Nach Cooke[312a]) existieren Individuen Zn_3Sb_2 (spezifisches Gewicht 6,48), ZnSb (rhombisch), doch rechtfertigt die Analyse diese Formeln nicht ausreichend.

Zinksilicid. Zn und Si verbinden sich nach älteren Angaben nicht miteinander.[312b]) In 100 Teilen Zn lösen sich sich bei t⁰ a Teile Si[386])

t^0	600	650	730	800	850
a	0,06	0,15	0,57	0,92	1,62.

Zinksalze der Sauerstoffsäuren.

Es sind beschrieben (unterstrichen das bei 18⁰ Beständige):

$Zn(ClO_3)_2$	$Zn(BrO_3)_2$	$Zn(JO_3)_2$	$ZnSO_4$
—	—	—	$ZnSO_4 \cdot H_2O$
$Zn(ClO_3)_2 \cdot 2H_2O$	—	$\underline{Zn(JO_3)_2 \cdot 2H_2O}$	$ZnSO_4 \cdot 2H_2O$?
—	—	—	—
$\underline{Zn(ClO_3)_2 \cdot 4H_2O}$	—	—	—
—	—	—	—
$Zn(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$\underline{Zn(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O}$	—	$ZnSO_4 \cdot 6H_2O$
—	—	—	$\underline{ZnSO_4 \cdot 7H_2O}$
			dimorph

$ZnSO_3$	$ZnSeO_4$	$ZnSeO_3$	$Zn(NO_3)_2$
—	—	$ZnSeO_3 \cdot H_2O$	—
$ZnSO_3 \cdot 2H_2O$?	$ZnSeO_4 \cdot 2H_2O$	—	—
$2\,ZnSO_3 \cdot 5H_2O$	—	—	$Zn(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$
—	—	—	—
$ZnSO_3 \cdot 5H_2O$	$ZnSeO_4 \cdot 5H_2O$	—	—
—	$ZnSeO_4 \cdot 6H_2O$	—	$\underline{Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}$
—	—	—	$Zn(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$

$Zn(NO_2)_2$	$Zn_3(PO_4)_2$	$Zn_3(AsO_4)_2$
$Zn(NO_2)_2H_2O$	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$	—
—	—	—
—	—	$Zn_3(AsO_4)_2 \cdot 3H_2O$
—	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	—
—	—	—
—	—	—
—	—	—

Chlorat. Zinkchlorat, Zn $(ClO_3)_2 = 232,3$, existiert nach Meusser[313]) in drei Hydratstufen, mit 6, 4 und 2 H_2O. Die Löslichkeiten, ausgedrückt in a Gramm Zn $(ClO_3)_2$ auf 100 g Lösung oder b Mol auf 100 Mol H_2O, betragen bei t^0 [313])

Zn $(ClO_3)_2$ $6H_2O$			Zn $(ClO_3)_2$ $4H_2O$		
t^0	a	b	t^0	a	b
—18	55,62	9,70	+18	66,52	15,39
0	55,19	11,08	30	67,66	16,20
+8	60,20	11,72	40	69,06	17,29
15	67,32	15,96	55	75,44	24,00

Wie hieraus folgt und durch direkten Versuch bestätigt wurde, geht also oberhalb $14,5^0$—15^0 das Hexahydrat in das andere über.

Das Dihydrat bildet sich oberhalb 55^0, dem Schmelzpunkte des Tetrahydrats. Das Hexahydrat scheint monoklin zu kristallisieren.[313])

Die Gefrierkurve hat folgenden Verlauf[313]):

t^0	a	b
—13	30,27	3,36
—9	26,54	2,80

Perchlorat. Zinkperchlorat erhielt Serullas[314]) in hygroskopischen alkohollöslichen Prismen.

Bromat. Das Zinkbromat, Zn $(BrO_3)_2 = 321,3$, kristallisiert als Hexahydrat kubisch[315]), hat das spez. Gewicht 2,506[316]) und löst sich bei 15^0 in seinem eigenen Gewichte H_2O (nach Rammelsberg[317])).

Jodat. Das von Gay-Lussac[318]) entdeckte Zinkjodat Zn $(JO_3)_2 = 415,1$ hat nach Rammelsberg[319]) $2H_2O$, Ditte[320]) stellte daraus bei 200^0 das Anhydrid dar. Das Dihydrat löst sich kalt in 100, heiß in 75 Teilen H_2O[319]); doch ist diese Angabe sehr unsicher, zumal da die Lösung nach Mylius und Funk[321]) sehr starke Übersättigungserscheinungen zeigt.

Von diesem Salze resp. von dem Perjodate Zn $(JO_4)_2$ leiten sich einige „Perjodate" ab, die auch als „basische Salze" aufgefaßt werden können, da über ihre Konstitution keine Angaben vorliegen. Ihre Individualität ist mindestens zweifelhaft und für einige selbst vom Entdecker nicht behauptet worden. Dasjenige unter ihnen, welches noch am wenigsten unsicher erscheint, hat nach Rammelsberg[322]) die Zusammensetzung $Zn_2J_2O_9 \cdot 6H_2O$ oder Zn $(JO_4)_2ZnO6H_2O$.

Zinksulfat, $ZnSO_4 = 161,5$. Dieses wichtigste aller Zinksalze hat zu vielen ausgedehnten Untersuchungen Anlaß gegeben. Es ist im festen Zustande in mehreren Hydratationsstufen bekannt, deren Existenzgebiete z. T. scharf definiert werden können. Das normale Salz kristallisiert mit $7H_2O$ und gehört in eine Klasse mit den Vitriolen der Ferrogruppe, auch hat es enge Beziehung zum entsprechenden Magnesiumsalze, wie sich an anderer

Stelle zeigen wird. Ferner steht die Existenz eines Hexahydrats fest und die eines Pentahydrats ist auf Grund der Mischbarkeit mit $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ sowie anderer Tatsachen nicht unwahrscheinlich, jedoch nicht direkt nachgewiesen. Endlich finden sich auch Angaben über ein Monohydrat und unsichere Hinweise auf die Existenz eines Dihydrats. Auch wasserfrei ist das Salz wohl bekannt und verhältnismäßig stabil.

Man kennt das Zinksulfat schon sehr lange. Eine historische Darstellung der Analysen des Salzes in älterer Zeit (von Bergman, Kirwau, Berzelius, Trommsdorff, Mitscherlich, Thomson) findet sich bei Kühn[322a]) und es geht aus ihr hervor, daß man gelegentlich auch die niederen Hydrate in Händen gehabt zu haben scheint.

Das Heptahydrat ist unterhalb 39° stabil (s. u.) und wird also bei Kristallisation aus der Lösung unterhalb dieser Temperatur erhalten. Es findet sich als Goslarit natürlich, kristallisiert sehr gut und gehört dem rhombischen Systeme an. Die Achsenverhältnisse betragen $a:b:c = 1:0{,}9804:0{,}5631$ (Brooke[323])). Das spez. Gewicht fand sich zu 2,036[324]), 1,953[325]), 1,954[326]), 1,957[327]), die spez. Wärme[328]) zu 0,328 resp. 0,347, der Schmelzpunkt soll bei 50° liegen.[329]) Man kennt auch monoklines Heptahydrat, das aber sehr wenig beständig ist.[330]) Es kann aus bei 100° gesättigter Lösung bei 19° durch Einsäen eines monoklinen Vitriolkristalls, z. B. $CoSO_4\,7\,H_2O$, erhalten werden[331]) und wandelt sich bei 40° um.[331]) In Mischkristallen ist es wohlbekannt (s. u.).

Wenn vom Heptahydrate die Rede sein wird, so ist im allgemeinen das rhombische gemeint.

Die Bildungswärmen betragen nach Thomsen[332]):

$[Zn] + [S] + 4O = [ZnSO_4] + 230000$ cal

$[Zn] + O_2 + SO_2 = [ZnSO_4] + 158990$ cal

$[Zn] + O_2 + SO_2 + \{H_2O\} = [ZnSO_4H_2O] + 167470$ cal

$[Zn] + O_2 + SO_2 + 7\{H_2O\} = [ZnSO_4\,7H_2O] + 181680$ cal (rhomb. Heptahydrat).

Die erste Berechnung der Bildungswärme dürfte von Heß[333]) stammen.

Hexahydrat. Daß man aus warmer $ZnSO_4$-Lösung ein Hydrat mit $6H_2O$ bekommt, ist schon lange bekannt (vergl. oben Kühn). Es ist monoklin und isomorph mit $MgSO_4 \cdot 6H_2O$[334]) und zeigt $a:b:c = 1{,}3847:1:1{,}6758$; $\beta = 81^0\,48'$.

Andere Hydrate. $ZnSO_4 \cdot 5H_2O$ fand Pierre[335]), $ZnSO_4\,2H_2O$ Baubigny und Péchard[336]) durch Verwittern über H_2SO_4; $ZnSO_4H_2O$ wurde mehrfach beobachtet. Nach Graham[337]) entsteht es bei 100° aus dem Heptahydrate; aus Dampfdruckmessungen schloß auf seine Existenz Lescoeur[338]), sein spez. Gewicht beträgt 3,25—3,08.[339]) Es bildet sich durch CH_3OH aus $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (vergl. S. 365).

Die spez. Wärme[328]) für $ZnSO_4\,2H_2O$ fand sich zu 0,224, für $ZnSO_4\,H_2O$ zu 0,202.

Beim Lösen von $\frac{1}{2} ZnSO_4 \cdot H_2O$ in 1 l H_2O werden 2812 cal entwickelt[340]) (vergl. auch Seite 353 Frowein).

Das Anhydrid findet sich in der Natur als Zinkosit und entsteht aus dem Monohydrat oberhalb 240°.[341]) Es ist für sich sehr hitzebeständig und kann daher als Wägungsform für Zn dienen[342]), dagegen unterliegt es sehr leicht der Reduktion. Z. B. geht es, mit Kohle gemischt, bei Dun-

kelrotglut in ZnO, bei Kirschrotglut in Zn über.[343]) Sein spez. Gewicht beträgt 3,40[344]), die spez. Wärme 0,174 (Pape)[328]), seine Kristallform ist rhombisch.[345])

Über die Existenzgebiete aller vorgenannten Salze ist Erschöpfendes noch nicht zu sagen, sehr gut hingegen sind wir über die Beziehungen der beiden höchsten Hydrate unterrichtet und zwar darum, weil diesen eine große praktische Bedeutung zukommt, welche zu dem vielgebrauchten Clarkelement in Beziehung steht.

Es kommen auch hier die meist anderweit herangezogenen Eigenschaften in erster Linie in Betracht: Dampfdruck und Löslichkeit der festen Salze und elektromotorische Kräfte von Elementen, in denen die Salze als Bodenkörper auftreten.

Dampfdruck. Nach Lescoeur[346]) scheint die Existenz des Penta- und Dihydrats unwahrscheinlich, denn er fand einen Sprung in der Dampfdruckkurve der festen Salze erst bei $ZnSO_4 \cdot H_2O$. Es hat sich auch über diesen Punkt zwischen Müller-Erzbach[347]) und C. R. Schulze[347]) eine Diskussion entsponnen, indem der erstgenannte auf Grund seiner Messung der Verdampfungsgeschwindigkeit die Existenz verschiedener Zwischenstufen behauptete, während Schulze die Beweiskraft der Versuche bestritt.

G. Wiedemann[348]) gab folgende Drucke p in mm Hg bei t^0, während der Dampfdruck des H_2O p_{aq} beträgt:

t^0	p	p_{aq}	t^0	p	p_{aq}
16,5	7,3	14,0	60	113,9	148,8
22	12,6	19,7	66	145,5	195,5
30	20,2	31,5	70	170,8	233,1
34,5	28,5	40,7	75	221,2	288,5
40	44,2	54,9	78,8	258,5	337,8
45	57,5	71,4	85,5	376,4	441,6
50	73,1	92,9	88	427	486,7
55	90,6	117,5			

Die Kristalle waren ein wenig verwittert, enthielten also wohl zwischen 6 und $7H_2O$. Es folgt aus der Tabelle, daß in einer an H_2O gesättigten Atmosphäre Verwitterung nicht eintritt.

Andere Messungen lieferten Linebarger[349]) und Frowein[350]), welcher nachwies, daß Wiedemanns Angaben nicht den theoretischen Forderungen entsprechen und daß folgende Werte insofern bedeutend bessere Erfüllung der Theorie ergeben, als die aus ihnen berechneten Bildungswärmen mit den direkt gemessenen sehr gut, die älteren dagegen gar nicht übereinstimmen.

$ZnSO_4 \cdot 6{,}021\ H_2O$		$ZnSO_4 \cdot 5{,}940\ H_2O$	
t^0	p	t^0	p
18,00	8,406	17,85	7,633
20,45	10,075	20,45	9,475
25,15	14,697	25,15	13,286
28,35	19,135	28,90	17,448
29,95	21,389	29,95	18,826
		31,70	21,075

Die erste Serie entspricht also einem Gemisch von Heptahydrat und Hexahydrat, die zweite einem solchen von Hexahydrat mit niederem, und die aus diesen Zahlen berechneten Wärmetönungen stimmen mit den direkt bestimmten recht gut überein (vergl. unten).

In zweiter Linie und als für die Feststellung der Umwandlungsgrenze der beiden höchsten Hydrate besonders wichtig kommt die Löslichkeit in Betracht. Die älteren Bestimmungen von Poggiale[351]), Tobler[352]), Michel und Krafft[353]), v. Hauer[354]), Étard[355]), Mulder[356]), Tilden[357]) u. A.[358]) können übergangen werden, da die neueren Bestimmungen von Callendar und Barnes[359]) (B) und Cohen[360]) (C) sehr gut übereinstimmen. Es enthält die bei t^0 gesättigte Lösung a Gramm $ZnSO_4$ in 100 g H_2O.

t^0	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ a		$ZnSO_4 6H_2O$ a		
	B	C	C	A	A'
—5	—	39,30	47,08	22,75	18,98
+ 0,1	41,85	41,93	49,48	21,43	18,11
9,1	46,96	47,09	54,20	19,08	16,53
15,0	50,74	50,88	57,15	17,65	15,67
25,0	57,95	57,90	63,74	15,46	14,16
30,0	61,92	—	65,82	14,47	13,65
35,0	66,61	66,61	67,99	13,54	13,18
39,0	70,05	70,05	70,08	12,79	12,79

Die Zahlen für $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ lassen sich durch die Formel

$$a = 41{,}80 + 0{,}522\,t + 0{,}00496\,t^2$$

nach Cohen ausdrücken.

Ferner führen Zahlen, welche Cohen und Büchner[361]) für das Hexahydrat zwischen +40 und 50° bestimmten, zu

$$a = 59{,}34 + 0{,}0054\,t + 0{,}00695\,t^2.$$

Die vorstehende Tabelle gibt noch unter A die Anzahl Mole H_2O pro $1\,ZnSO_4$ für das Heptahydrat, unter A' für das Hexahydrat, welche die gesättigte Lösung enthält.

Für höhere Temperaturen liegen nur die nicht einwandfreien Daten von Étard[355]) vor.

Es bedeutet L die Anzahl g in 100 g Lösung

t^0	55	62	70	77	100	111	125	137	144	169	171
L	43,4	45,0	47,0	46,5	44,7	43,0	40,7	38,0	37,4	30,0	29,0

Aus den Löslichkeitsdaten ergibt sich, daß oberhalb 39,0° das Hexahydrat, unterhalb das andere Salz stabil ist. Man hatte einen Umwandlungspunkt schon früher in dieser Gegend vermutet. Haidinger[362]) hatte ihn noch roh zu 52°, G. Wiedemann[363]) dagegen zu 40° angegeben. Er wurde auch noch auf anderem Wege bestätigt.

Cohen[364]) bestimmte ihn dilatometrisch zu 38,5°, und aus dem Studium des „Umwandlungselements"

$$Zn - ZnSO_4\,6H_2O - ZnZnSO_4 \cdot 7H_2O - Zn$$

resp. der Kombinationen, welche nach Art des Clark-Elements

$$Hg - Hg_2SO_4ZnSO_4 - ZnSO_4xH_2O - Zn$$

aufgebaut sind, folgt[365]) nach Cohen 39,0°, nach Jaeger 39,0°, nach Callendar und Barnes 37,75°. Cohen[365]) fand durch Vergleichen der gesättigten Lösungen durch Leitfähigkeitsmessung 39,0°.

Die beiden Hydrate wandeln sich nicht momentan mit dem Überschreiten der Grenze um, sondern können labil existieren, die Umwandlungsgeschwindigkeit bestimmte Cohen.[366])[367])

Die Lösungswärme $ZnSO_4 \cdot 7H_2O + 393 H_2O \longrightarrow ZnSO_4$ aq bei 39° fand Cohen[368]) zu —4215 cal, Thomsen[369]) bei 18° zu —4260 cal. Die Schmelzwärme fand Cohen bei 39° zu —3752 cal, Thomsen bei 18° zu —3609 cal.

Das Clarkelement, früher als zuverlässigste Spannungsnormale benutzt, ist konstruiert von Latimer Clark[370]) nach dem Schema

$$Hg - Hg_2SO_4 - ZnSO_4 - ZnSO_4 \; Zn\text{-amalg.}$$

Es ist sehr gut definiert, hat jedoch einen großen Temperaturkoeffizienten, weshalb man ihm jetzt das analoge Cd-Element (Weston) vorzieht. Dagegen erfordert es nicht wie dieses eine bestimmte Konzentration des Amalgams, man wählt dieses etwa 10 prozentig. Infolge einer großen Zahl von Untersuchungen ist man in der Lage, seine elektromotorische Kraft genau angeben zu können, es seien hier lediglich die von verschiedenen Autoren gefundenen Formeln mitgeteilt, nach denen die elektromotorische Kraft bei t° π_t internationale Volt beträgt.

I. $\pi_t = 1{,}4328 - 0{,}00119 \cdot (t - 15^0) - 0{,}000007\,(t - 15^0)^2$ Jaeger und Kahle[371])

II. $\pi_t - \pi_{15^0} = 0{,}001200 \cdot (t - 15) - 0{,}0000062\,(t - 15)^2 - 0{,}00006\,(t - 15)^3$ Callendar und Barnes[372])

I gültig zwischen 0° und 30°, II zwischen 15° und 39°.

Beim Umwandlungspunkte 39° ist $\pi = 1{,}4005$.

Es sei noch zum Vergleiche die folgende Tabelle mitgeteilt[373]), welche eine Zusammenstellung nach verschiedenen Beobachtern über π_{15^0} des Elements liefert.

1872	Clark	1,4378	
1882	Carhart	29	
1884	Rayleigh	1,4345	1,4334
1884	Ettingshausen	4	
1892	Glazebrook und Skinner	44	
1896	Kahle	22	
1898	Jaeger und Kahle	28	
1899	"	29	
1899	Carhart und Guthe	33	

Über das spez. Gewicht der Lösung liegen eine Reihe von Angaben vor.[374]) Bei 13,6° ist für c Mol $\frac{1}{2}$ $ZnSO_4$ pro Liter.[375])

c	$d_{13,6}^{13,6}$	c	$d_{13,6}^{13,6}$
0,001309	1,0001126	0,01039	1,000886
0,002616	1,0002258	0,09818	1,008189
0,005212	1,0004451	0,18842	1,015587

Bei 15°[376])

c	d_4^{15}	c	d_4^{15}
0,7366	1,0593	3,535	1,2709
1,1376	1,0905	4,100	1,3100
1,5629	1,1236	4,706	1,3532
2,0124	1,1574	5,350	1,3786
2,490	1,1933	6,030	1,4451
2,998	1,2315		

Endlich ergab sich bei 18,5 für a Gramm $ZnSO_4$ pro 100 g Lösung[377])

a	29,22	25,14	21,28	17,08	11,20	8,44
$d_{18,5}$	1,3718	1,3091	1,2528	1,1957	1,1220	1,0894
a	6,65	3,82	3,18	1,46	0,577	
$d_{18,5}$	1,0696	1,0387	1,0318	1,0138	1,0045	

Jones und Getman[100a]) fanden (anscheinend bei 0°) für c Mol $ZnSO_4$/Liter das Gewicht w von 25 ccm Lösung.

c	w
0,051	25,2065
0,102	25,4097
0,203	25,7940
0,406	26,5929
0,609	27,3614
1,015	28,8954
1,421	20,3779
1,624	31,0909
1,827	31,7850
2,032	32,5002

In wässriger Lösung ist $ZnSO_4$ ein Elektrolyt. Seine Stärke steht hinter der der Alkalisalze merklich zurück, doch muß es noch den stark dissoziierten Stoffen zugerechnet werden. Es zeigt schwache Hydrolyse, die in $^1/_{16}$ molarer Lösung nur 0,03 Proz.[378]), in 0,5 molarer 0,0075 Proz.[379]) beträgt.

Osmotische Methoden. Die direkte osmotische Messung Tammanns[380]) ist nur in relativem Maße angegeben. Die Dampfdruckdepression fand Tammann[381]) in mm Hg bei 100° zu Δp, wenn n Mol $ZnSO_4$ in 1 kg H_2O gelöst waren.

n	0,5	1	2	3	4
Δp	4,9	10,4	21,5	42,1	66,2
$\frac{\Delta p}{p}$	0,0065	0,0137	0,0283	0,0555	0,0872

Die Erhöhung des Siedepunkts bestimmte Kahlenberg[382]); sie beträgt Δ^0 für a Gramm $ZnSO_4$ in 100 g H_2O.

p = 742,0 mm

a	Δ
30,47	0,899
32,89	0,995
35,18	1,122
37,36	1,240
39,83	1,381
44,30	1,459
44,56	1,671

p = 743,0 mm

a	Δ
2,886	0,080
6,65	0,169
10,14	0,266
13,39	0,372
17,71	0,461
22,20	0,591
25,20	0,690
28,25	0,811

Die Gefrierdepression ist mehrfach bestimmt worden.[383]) Hier seien folgende Daten von Arrhenius angeführt. Es bedeutet Δ die Depression, c die Anzahl Mol pro Liter, a die Anzahl g Salz in 100 g H_2O.

c	Δ	i
0,0689	0,169	1,30
0,172	0,367	1,13
0,430	0,799	0,98
0,718	1,296	0,96

Diese älteren Zahlen sind möglicherweise weniger genau als folgende von Kahlenberg:

a	Δ
1,602	0,258
5,026	0,625
8,962	1,030
10,93	1,246
13,68	1,493
16,94	1,922

ones und Getman[100a]) fanden für c Mol/Liter

c	Δ	$\frac{\Delta}{c}$
0,051	0,094	1,84
0,102	0,194	1,90
0,203	0,372	1,83
0,406	0,697	1,71
0,609	1,027	1,69
1,015	1,753	1,72
1,421	2,715	1,91
1,624	3,327	2,05
1,827	3,976	2,18
2,032	4,990	2,46

Der kryohydratische Punkt, —6,4°, entspricht 1,5907 g $ZnSO_4$ in 5,0587 g Lösung.[384])

Die genauesten Zahlen sind wohl von Hausrath bestimmt.

c	Δ	i — 1
0,001081	0,00350	0,748
0,001695	0,00546	0,743
0,001853	0,00583	0,702
0,002776	0,00858	0,670
0,002850	0,00868	0,646
0,004019	0,01192	0,580
0,004412	0,01309	0,602
0,005160	0,01499	0,569
0,006259	0,01786	0,541
0,006510	0,01862	0,546
0,00995	0,02740	0,480
0,01391	0,03701	0,437

Zur Berechnung von i ist hier die Depressionskonstante 1,850 angenommen, c bedeutet übrigens hier die Anzahl Mol auf 1000 g H_2O.

Die elektrische Leitfähigkeit, welche sehr oft gemessen wurde[386]), führt zu folgenden Zahlen für c Mol $^1/_2 ZnSO_4$ pro Liter (Λ äquiv. Leitfähigkeit in rez. Ohm).

18° [387])

c	Λ	$\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$
5	9,0	(0,078)
4	11,9	(0,103)
3	15,6	(0,136)
2	20,1	(0,175)
1	26,2	(0,228)
0,5	(32,3)	(0,281)
0,3	(36,8)	(0,320)
0,2	39,08	(0,347)
0,1	45,43	0,395
0,05	52,68	0,458
0,03	(59,5)	0,517
0,02	63,73	0,555
0,01	72,76	0,633
0,005	81,76	0,711
0,002	92,05	0,801
0,001	98,39	0,855
0,0005	103,16	0,898
0,0002	107,46	0,935
0,0001	109,53	0,953

Den Endwert Λ_0 erhält man aus der Überführungszahl. Hittorf[388]) fand für Konzentrationen von a g H_2O auf 1 g $ZnSO_4$ die Überführungszahl n des Anions

a	n
2,5244	0,778
4,0518	0,760
267,16	0,636,

also eine starke Abhängigkeit von der Konzentration. Kümmell[389]) untersuchte verdünnte Lösungen und fand $n = 0,664$, im Mittel, für Lösungen von 0,01109 bis 0,00275 Äquivalentnormalität. Gans[390]) endlich berechnet als Grenzwert 0,699. Konzentrationsketten ohne Überführung ergaben, nach Kümmell, keine sicheren Zahlen.

Legen wir $n = 0,664$ zugrunde, so ergibt sich, wenn mit Kohlrausch die Beweglichkeit von $^1/_2 SO_4$ bei 18° zu 69 angenommen wird, $\Lambda_0 = \frac{69}{0,664} = 104$. Da dies kleiner ist als die letzten Λ für endliche Konzentrationen, so ist entweder die Überführungszahl 0,664 noch nicht der Grenzwert, oder es ist die Hydrolyse daran schuld.

Setzen wir jedoch mit Kohlrausch[391]) $u_{^1/_2 Zn} = 46$, so wird $\Lambda = 115$. Damit sind die obigen γ berechnet. Es scheint aber dieser Wert 115 zu groß zu sein. (Kohlrausch[387]) gibt $\Lambda = 114,7$.

Den Temperaturkoeffizienten von Λ für $c = 0,01$ berechnet Kohlrausch[392]) zu 0,0237.

Für 0° und 95° liegen noch Messungen von Kahlenberg[393]) vor; es bedeutet hier v die Anzahl Liter pro $^1/_2 ZnSO_4$.

v	$\Lambda_{0°}$	Λ_{95}
0,25	7,1	—
0,50	12,6	—
1	16,3	64,2
2	21,7	76,7
4	24,7	87,8
8	28,3	104,0
16	32,2	123,2
32	37,0	149,4
64	41,9	172,0
128	47,5	202,9
256	52,9	232,1
512	56,8	257,4
1024	61,0	268,4
2048	64,4	277,6
4096	65,4	—
8192	65,9	—

Die Endwerte sind hier kaum anzugeben, die Temperaturkoeffizienten der Einzelionen nach Kohlrausch führen für 0° zu $\Lambda_0 = 62$.

Dagegen nehmen Jones und Getman[100a]) den Grenzwert 54,5 bei 0° an. (Anscheinend in Siemenseinheiten, dies würde 58,0 rez. Ohm entsprechen.)

Die Leitfähigkeit hängt vom Drucke folgendermaßen ab.[394]) Wenn a Gramm $ZnSO_4$ in 100 g Lösung vorhanden sind, so nimmt unter P Atmosphären Druck die Leitfähigkeit um q Proz. zu gegenüber dem Werte für P = 1.

a	t°	P = 109	200	300	400	500
0,96	0°	q = 2,82	5,33	7,58	9,81	11,74
9,67	„	2,60	4,60	6,58	8,72	10,52
23,50	„	1,52	2,74	3,90	4,82	5,78
29,64	„	0,81	1,54	2,17	2,73	3,24
0,96	17,8°	2,21	4,09	5,96	7,83	9,33
9,67	„	2,22	3,85	5,64	7,34	8,78
23,5	„	1,24	2,06	3,02	3,90	4,71
29,64	„	0,82	1,42	1,89	2,47	2,91

Für c Mol $^1/_2 ZnSO_4$ pro Liter erhält man[395]):

c	P	$q_{t=0°}$	$q_{t=18°}$
2,0	1514	33,9	27,3
1,0	997	27,8	19,9
0,5	541	14,4	11,6
0,1	115	3,2	2,5
0,01	11	0,3	0,2

Zusätze zur Lösung beeinflussen die Leitfähigkeit. Lüdeking untersuchte gelatinierte Lösungen.[396])

Zusätze von Nichtelektrolyten bewirken bei 25° in 0,05 normaler Lösung die prozentuale Depression Δ der Leitfähigkeit, wenn der Zusatz 1 Vol. Prozent beträgt.[397])

	CH_3OH	C_2H_5OH	$(C_2H_5)_2O$	$(CH_3)_2CO$
$\Delta =$	2,60	3,47	3,21	2,72

Ausführlicher sind folgende Zahlen[398]), welche für die Normalität 0,0282 Mol $^1/_2 ZnSO_4$ pro Liter und n Mol Zusatz bei 25^0 die spez. Leitfähigkeiten $\varkappa_2$ ergeben, während $\varkappa_1$ berechnet wurde für den Zusatz n = 0, ferner ist $d = \frac{\varkappa_1 - \varkappa_2}{\varkappa_1} \cdot 100$, $D = \frac{d}{n}$. Es ist $\varkappa_1 = 1,978 \cdot 10^{-3}$.

1. C_2H_5OH.

n	$\varkappa_2$	d	D
1,874	$1,258 \cdot 10^{-3}$	36,4	19,4
0,937	1,580 „	20,1	21,5
0,468	1,768 „	10,6	22,7
0,234	1,870 „	5,3	22,7

2. CH_3COOH.

Für CH_3COOH allein würde sich $\varkappa_3$ ergeben, $\varkappa_4 = \varkappa_1 + \varkappa_3$, $d = \frac{\varkappa_4 - \varkappa_2}{\varkappa_1} \cdot 100$.

n	$\varkappa_3$	$\varkappa_4$	$\varkappa_2$	d	D
1,874	$1,827 \cdot 10^{-3}$	$3,805 \cdot 10^{-3}$	$3,184 \cdot 10^{-3}$	31,4	16,8
0,937	1,480 „	3,458 „	3,087 „	18,8	20,0
0,468	1,122 „	3,100 „	2,870 „	11,6	24,8
0,234	0,811 „	2,789 „	2,668 „	6,1	26,1

3. Weinsäure.

n	$\varkappa_3$	$\varkappa_4$	$\varkappa_2$	d	D
1,874	0,010237	0,01222	0,01191	15,6	8,3
0,937	0,007840	0,009818	0,009686	6,7	7,1
0,468	0,005660	0,007638	0,007591	2,4	5,1
0,234	0,004022	0,006000	0,005968	1,6	6,9

Elektromotorische Kräfte. Außer der bereits besprochenen Clarkkette hat man noch viele andre Kombinationen untersucht, in welchen $Zn/ZnSO_4$ vorkommt. Sie können nicht alle einzeln angeführt werden.

Der Potentialsprung $Zn/ZnSO_4$ ist neuerdings sorgfältig studiert worden.[399]) Die Kombination mit der Kalomelnormalelektrode ergab für c Mol $^1/_2 ZnSO_4$ und n Mol $^1/_2 Na_2SO_4$ pro Liter die Gesamtkraft π Volt.

c	n	π
1	0	1,082 [400])
0,1	0	1,100
0,01	0	1,118
1	1	1,091
0,1	1	1,119
0,01	1	1,148
0,1	0,1	1,106
0,01	0,01	1,222.

Hieraus berechnen sich unter Berücksichtigung der Diffusionskette folgende Dissoziationsgrade der reinen $ZnSO_4$-Lösung, wenn für c = 0,01 totale Dissoziation angenommen wird, was allerdings den oben angeführten Ergebnissen anderer Methoden nicht entspricht.

c	γ	γ'
1	0,10	0,18
0,1	0,30	0,35
0,01	1,0	0,64,

während γ' aus der Leitfähigkeit berechnet ist (s. o.).

Die Konzentrationskette $Zn/ZnSO_{4I}/ZnSO_{4II}/Zn$ ergab nach Wright und Thompson[401]) für die Konzentrationen m und n Mol $ZnSO_4$ auf 100 Mol H_2O bei 18° folgende Potentialdifferenzen π in Millivolt.

m	n = 3,95	3,10	2,00	0,96	0,50	0,237	
5,25	π = 6,8	12,4	18,4	24,7	29,2	35,0	
3,95	—	5,6	11,6	17,9	22,4	28,2	Fehler ± 0,5
3,10	—	—	6,0	12,3	16,8	22,6	
2,00	—	—	—	6,3	10,8	16,6	
0,96	—	—	—	—	4,5	10,3	
0,50	—	—	—	—	—	5,8	

Ferner ist das Daniellelement $Zn/ZnSO_4/CuSO_4/Cu$ häufig untersucht worden. Hier seien folgende Zahlen angeführt.[402]) Die $CuSO_4$-Lösung ist bei 15° gesättigt, a = Gramm $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ auf 100 g H_2O, die Gesamtkette gibt bei 15° π Volt.

a	$^1/_{12}$	$^1/_6$	$^1/_2$	1	2	4	6	10	30	150,65
Π	1,146	1,144	1,135	1,131	1,125	1,119	1,116	1,112	1,104	1,081

Andere Kombinationen, z. T. mit Elektroden zweiter Art, wurden auch untersucht[403]); im übrigen hat die Halbkette $Zn/ZnSO_4$ öfters Anwendung als Hilfselektrode gefunden, ein Zweck, für den sie sich, falls das Salz nicht in sehr verdünnter Lösung angewandt wird und das Metall gut amalgamiert ist, recht wohl eignet. Als nachteilig könnte vom theoretischen Standpunkte vielleicht die verschiedene Beweglichkeit der beiden Ionen angesehen werden.

Den Temperaturkoeffizienten des Potentialsprunges fand Bouty[404]) unabhängig von der Konzentration und konstant bei variabler Temperatur bis 60° zu 0,77 Millivolt pro Grad; Ebeling[405]) bei 20° für n Prozent Salz zu π Millivolt pro Grad

n	π
33,3	0,72
14,4	0,76
2,9	0,73

Gockel[406])

n	π
25	−0,77
1,8	+0,89

oder für 0,5 Mol pro Liter 0,760

Brander[407]) für Lösung vom spez. Gewicht $d_{18,6} = 1{,}060$ $\pi = 0{,}74$, für $d_{17,9} = 1{,}205$ $\pi = 0{,}77$.

Die Abhängigkeit des Potentialsprunges $Zn/ZnSO_4$ vom Druck untersuchten Gans[408]) und R. Ramsey[409]), sie hat bis 300 Atmosphären linearen Charakter.

Die Oberflächenspannung des Wassers wird durch $ZnSO_4$ verändert. Man kann sie bekanntlich nach verschiedenen Methoden messen. Dorsey[410]) fand nach der Stimmgabelmethode bei 18° die Oberflächenspannung γ in Dynen pro cm für c Mol $^1/_2 ZnSO_4$ pro Liter:

c	γ	c	γ	c	γ	c	γ
0	73,21	0	73,39	0	73,31	0	73,20
0,115	73,58	0,0199	73,17	0,0435	73,30	0,18	73,30
0,173	72,74	0,066	73,30	0,0887	73,38	0,37	74,05
0,216	73,80	0,108	73,44	0,133	73,69	0,555	74,35
0,263	73,48	0,152	73,52	0,35	74,09	0,736	74,54
—	—	0,286	73,90	—	—	0,919	74,81
0	73,31	0,33	73,62	0	73,12		
0,129	73,43	0,372	73,79	0,283	73,39		
0,257	73,69	0,414	73,91	0,567	73,71		
0,39	73,75						

Volkmann[411]) maß die sogenannte scheinbare (a^2) und wahre (α) Kohäsion nach der Steighöhenmethode unter Annahme eines Randwinkels von 0^0 bei 15^0. a^2 ist in qmm, $\alpha = {}^1/_2\, a^2 \cdot d_{15}$ in mg/mm ausgedrückt.

a^2 ist bekanntlich gleich der Steighöhe, ausgedrückt in mm, in einer Röhre vom Radius 1 mm, α gleich der Oberflächenspannung.

d_{15^0}	1,3981	1,2830	1,1798	1,1639	1,0400
a^2	11,69	12,30	13,10	13,82	14,54
α	8,17	7,89	7,73	7,63	7,56

Nach Quincke[412]) ist der Randwinkel von Null verschieden. Quincke[413]) fand α_1 aus der Methode der Steighöhe, α_2 mit dem Luftblasenverfahren

d	1,4539	1,4168	1,2187	1,0910
α_1	8,091	7,971	7,499	7,487
α_2	9,020	8,992	8,472	8,292

I. Traube[414]) fand aus Steighöhen für 15^0 und b Gramm $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ in 100 ccm

b	d_{15}	a^2	α
0	—	14,77	7,385
10	1,0579	14,122	7,470
20	1,1129	13,543	7,537

b	2,5	5	10	15	20
a^2	14,579	14,389	14,122	13,823	13,543

Wie auch sonst bei Oberflächenspannungen der Fall, bestehen zwischen den angeführten Resultaten merkliche Diskrepanzen, indessen stimmen alle qualitativ darin überein, daß die Oberflächenspannung der Lösung größer ist als die des Wassers.

Innere Reibung. J. Wagner[415]) fand bei t^0 die Zähigkeit einer Lösung von a Gramm $ZnSO_4$ in 100 g Lösung und dem spez. Gewichte d bei Zimmertemperatur zu η, bezogen auf die von H_2O von 0^0.

t	η		
	a = 23,09 d = 1,2814	a = 16,64 d = 1,1953	a = 7,12 d = 1,1064
15	2,3282	1,5603	0,9706
25	1,7741	1,1861	0,7926
35	1,3523	0,9420	0,6266
45	1,0811	0,7346	0,5153

Ferner ist bei 25^0 für eine Lösung von c Mol ${}^1/_2 ZnSO_4$ pro Liter η[416]), bezogen auf H_2O von 25^0,

c	d	η
1	1,0792	1,3671
0,5	1,0402	1,2726
0,25	1,0198	1,0824
0,125	1,0094	1,0358
0,0625	1,0047	1,0137

Der Temperaturkoeffizient Δ_R der inneren Reibung ist (umgekehrt) gleich dem der elektrischen Leitfähigkeit Δ_L [417])

Proz. Salz	Δ_R	Δ_L
7,41	—0,02427	0,02427
11,08	—0,02414	0,02414
19,61	—0,02553	0,02557
22,61	—0,02413	0,02413

Diffusion. Seitz[418]) fand den Diffusionskoeffizienten k in $\frac{cm^2}{Tag}$ für die Normalität c bei t^0 zu

c	t^0	k
0,312	17,91	0,2082
0,312	0,10	0,1162
1,00	14,77	0,2355

In Gelatinelösung[419]) ist der Koeffizient ein wenig kleiner.

Nach Thovert[418]) ist der Diffusionskoeffizient D (in absoluten Einheiten) für c Mol/Liter bei t^0

t	c	$D \cdot 10^5$
19,5	2,95	0,38
8	2,75	0,20
8	1,25	0,23
8	0,75	0,26
19,5	0,55	0,42
8	0,375	0,31
8	0,125	0,33
19,5	0,05	0,54
6,5	0,025	0,41
10,5	0,005	0,47

Refraktion. Wenn bei 16° a Gramm $ZnSO_4$ in 1 kg Lösung vorhanden sind, so betragen die Brechungsexponenten für H_α, H_β und Na Linie n_α, n_β, n_D, die äquivalente Refraktion R (nach Gladstone berechnet), die Dispersion $\frac{n_\alpha - n_\beta}{n_D - 1} = D$.

a	n_α	n_β	n_D	R	D
79,888	—	—	1,014666	$147,4 \cdot 10^{-4}$	—
40,039	1,007246	1,007358	1,007300	146,8 „	$15,3 \cdot 10^{-3}$
19,919	—	—	1,003639	147,1 „	—
10,039	1,001841	1,001871	1,001852	148,4 „	16,2 „
5,0114	—	—	1,000932	150,1 „	—
2,4914	1,0004680	1,0004748	1,0004712	152,3 „	14,2 „
0,6284	—	—	1,0001203	153,8 „	—

Hallwachs[421]) fand für 1 Mol $^1/_2 ZnSO_4$ in v Litern bei t^0 die äquivalenten Refraktionen $R = \frac{n-1}{d} \cdot 80,7$ und $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot 80,7 = R'$.

t^0	v	R	R'
13,5	5,05	13,55	7,55
13,5	10,10	13,49	7,50
13,6	121,3	13,56	7,51
13,6	242,6	13,54	7,48

Es liegt ferner noch eine Serie von Jones und Getman[100a]) vor, jedoch ohne Temperaturangabe.

Kannonikoff[422]) berechnet die Atomrefraktion für Zn nach $\frac{n-1}{d}$ zu 9,38 aus folgenden Zahlen, in denen A und B die Konstanten der Formel von Cauchy bedeuten.

t^0	d_{20^0}	n_α	n_D	n_β	A	B
19,8	1,1265	1,3521	1,3536	1,3587	1,3441	0,3437

Verdünnungswärme. Eine Lösung, welche 1 Mol $ZnSO_4$ auf 20 Mol H_2O enthält, entwickelt beim Verdünnen mit m H_2O bei 18⁰ w cal.[423])

m + 20	50	100	200
w	+318	377	390

Hydratations- und Lösungswärme. Bei der Auflösung von 1 Mol Salz zu einer Lösung von in Summa 400 Mol H_2O werden bei 18⁰ w cal entwickelt, so daß die Hydratationswärme $[ZnSO_4] + x[H_2O] = [ZnSO_4 \cdot xH_2O$ w' beträgt.[423])

	w	w'	Diff. w'	
$ZnSO_4$	10434	—		
$ZnSO_4 \cdot H_2O$	9950	8484	8484	
" $2H_2O$	7604	10830	2346	
" $3H_2O$	5258	13176	2346	
" $4H_2O$	3513	14921	1745	
" $5H_2O$	1335	17099	2178	
" $6H_2O$	—843	19277	2178	(—2280 Frowein[350]) s. S. 353)
" $7H_2O$	—4260	22694	3417	(—3440 " " " 353)

Andere Reaktionswärmen (Avidität).

Zusatz von n Mol Säure zu 1 Mol Salz, beide in hoher Verdünnung, entbindet folgende Wärmemengen[424]) w

	n	w
1. $ZnSO_4 + H_2SO_4$	1	—880 cal
	$\frac{3}{2}$	—1050 "
2. $ZnCl_2 + H_2SO_4$	1	+1124 "
3. $ZnSO_4 + HCl$	2	—2464 "

Diese Zahlen gestatten die Berechnung des Aviditätsverhältnisses von HCl und H_2SO_4.

Die Neutralisationswärme von $Zn(OH)_2$ und H_2SO_4, beide in verdünnter Lösung, würde sich zu 23410 cal ergeben, wenn man sie direkt messen könnte.

Wärmeleitfähigkeit. Für 3,7 g $ZnSO_4$ in 100 g Lösung beträgt bei 28,6⁰ die Wärmeleitfähigkeit 0,0920 $\frac{g}{cm.\ min.}$ [425])

Wärmeausdehnung. Der Ausdehnungskoeffizient α beträgt für eine Lösung von v Liter pro Mol $ZnSO_4$[426])

v	$\alpha_{50°}$	$\alpha_{100°}$
6,876	$4,59 \cdot 10^{-4}$	$8,69 \cdot 10^{-4}$
2,574	4,59 „	8,18 „
1,098	4,74 „	7,87 „
0,63	4,74 „	7,24 „

oder zwischen $t_1{}^0$ und $t_2{}^0$ [427])

$t_1{}^0$	$t_2{}^0$	v = 4	2	1
0	5	$\alpha = 0,54 \cdot 10^{-4}$	$1,10 \cdot 10^{-4}$	$1,95 \cdot 10^{-4}$
5	10	1,14 „	1,60 „	2,30 „
10	15	1,68 „	2,07 „	2,62 „
15	20	2,20 „	2,50 „	2,95 „
20	25	2,65 „	2,89 „	3,27 „
25	30	3,07 „	3,27 „	3,52 „
30	35	3,49 „	3,63 „	3,82 „
35	40	3,83 „	3,92 „	4,11 „

Die spez. Wärme s einer Lösung von 1 Äquivalent Salz auf a H_2O beträgt nach Marignac [428])

a	50	100	200
s	0,8420	0,9106	0,9523

Nichtwässrige Lösungen. In wässrigem Äthylalkohol von p Gewichtsprozent C_2H_5OH bei 15° beträgt die Löslichkeit von $ZnSO_4\,7H_2O$ a Gramm auf 100 g Lösung [429])

p	0	10	20	40
a	54,5	51,1	39	3,48

100 g CH_3OH lösen bei 18° 0,65 g $ZnSO_4$. [430]) $ZnSO_4\,7H_2O$ löst sich in CH_3OH, es fällt jedoch später $ZnSO_4 \cdot H_2O$ aus. [430])

Die elektromotorische Kraft π (in Volt) von Zn in alkoholischem $ZnSO_4$ bestimmte Luther. [431]) Es bedeutet p den Prozentgehalt des Alkohols, c die Normalität.

	CH_3OH		C_2H_5OH	
p	c = 0,05	0,005	0,05	0,005
0	π = —0,579	—0,593	—0,579	—0,593
10	- 0,693	—0,709	—0,592	—0,615
20	—0,734	—0,747	—0,616	—0,631
30	—0,731	—0,749	—0,621	—0,632
50	—0,729	—0,751	—0,619	—0,646

Die Oberflächenspannung maß I. Traube [432]) für verdünnten Äthylalkohol. Bei 16° ist für Alkohol von 10 Volumprozent (I) und 5,3 Volumprozent (II) und b Gramm Salz in 100 ccm

	I			II		
b	d_{16}	a^2	α	d_{16}	a^2	α
0	0,9859	10,436	5,144	0,9916	11,750	5,826
5	1,0155	9,983	5,068	1,0270	11,289	5,797
10	1,0435	9,609	5,013	1,0598	10,923	5,787

Zinksulfit. Das Zinksulfit, $ZnSO_3 = 145,5$, kann aus Zn-Salzen gefällt werden, bildet sich aber auch aus wässrigem SO_2 und Zn. Wenn $ZnSO_4$ und Na_2SO_3 in normalen Lösungen zusammengebracht werden, so fällt lang-

sam $ZnSO_3 \cdot 2H_2O$[433]), bei sehr tiefer Temperatur fällt es noch aus 0,1 normaler Lösung. Wählt man die Konzentrationen passend, so erfolgt die Kristallisation sehr langsam und liefert schöne trikline Prismen von $ZnSO_3 \cdot 5H_2O$.[434]) $(NH_4)_2SO_3$ gibt keine Fällung.[435])

Die direkte Bildung aus Zn und H_2SO_3 soll nach Fordos und Gélis[436]) $ZnSO_3 \cdot 2H_2O$ liefern. Diese Angabe wird aber von Rammelsberg[437]) bestritten, obwohl Muspratt[438]) sie ebenfalls für ein aus $ZnCO_3$ und H_2SO_3 erhaltenes Produkt annimmt. Rammelsberg[439]) und auch Marignac[439a]) erhielten aus ZnO und H_2SO_3 kleine luftbeständige Kristalle von $2ZnSO_3 \cdot 5H_2O$. Marignac bekam dasselbe Präparat aus $ZnCl_2$ und $(NH_4)_2SO_3$, man muß daher annehmen, daß er mit anderen Konzentrationen gearbeitet hat als Berthier.[435])

Das Resultat von Fordos und Gélis wird auch dadurch in Frage gestellt, daß verschiedene Forscher die Reaktion zwischen Zn, SO_2 und H_2O durchaus nicht einfach fanden. Es entsteht vielmehr bei diesem alten, schon von Berthollet, von Fourcroy, Thénard und Berzelius untersuchten Prozesse nicht nur Sulfit, sondern auch Sulfat und Thiosulfat. Risler-Beunat[440]) nimmt auf Grund experimenteller Ergebnisse an, daß sich zunächst Sulfit und Pentathionat bilden, also etwa nach

$$5Zn + 9SO_2 = ZnS_5O_6 + 4ZnSO_3.$$

Das Pentathionat soll, wenn SO_2 fast verbraucht ist, zerfallen in Sulfat, Thiosulfat und Schwefel, vielleicht nach

$$ZnS_5O_6 + 2Zn + 2SO_2 + 4ZnSO_3 = ZnSO_4 + 4ZnS_2O_3 + 2ZnSO_3.$$

Es würden also die Endprodukte Sulfat, Sulfit und Thiosulfat sein.

Die Ausbeute an den verschiedenen Produkten dürfte eine Konzentrationsfunktion sein.

Das $ZnSO_3$ ist nicht sehr beständig und unterliegt auch, wie es scheint, in etwas erhöhten Temperaturen der Hydrolyse, wenigstens erhielt Seubert[433]) durch Erwärmen der Lösung basische Salze, deren eines er als $Zn_5(OH)_6(SO_3)_2$ formuliert und als chemisches Individuum aufzufassen scheint.

Zinkthiosulfat. $ZnS_2O_3 = 177,5$, Zinkthiosulfat, ist ein sehr wenig beständiger Stoff, aus dessen Lösung beim Konzentrieren ZnS fällt.

Zinkdithionat. Zinkdithionat, $Zn(S_2O_6) = 225,5$, kristallisiert als Hexahydrat im triklinen System und hat das spezifische Gewicht 1,915.[441]) Über seine Darstellung vergl. Klüß.[442]) Seine Auflösung in H_2O entwickelt bei 18° $ZnS_2O_6 . 6H_2O + 394H_2O = ZnS_2O_6$ aq —2420 cal, verläuft also endotherm[443]), ferner ist $Zn + O_2 + 2SO_2 + 6H_2O = ZnS_2O_6 \cdot 6H_2O + 173850$ cal.[443])

Zinktetrathionat. Ein saures Tetrathionat, $Zn(HS_4O_6)_2 = 515,9$, kristallisiert wasserfrei in Nadeln aus Alkohol, ist hygroskopisch, reagiert stark sauer und ist sehr leicht löslich. Über 100° zerfällt es, seine konzentrierte Lösung scheidet auf OH'-Zusatz S aus, H·-Ionen haben diese Wirkung erst beim Kochen.[444])

Zinkselenat. Das Zinkselenat, $ZnSeO_4 = 208,6$, existiert in mehreren Modifikationen[445]) als Hexa-, Penta- und Dihydrat. Das erste hat das spezifische Gewicht 2,325 und kristallisiert im quadratischen System mit a:c = 1:1,8949, isomorph mit $NiSeO_4 . 6H_2O$.[445])[446])

Das zweite vom spezifischen Gewicht 2,591[447]) gehört zum triklinen System und ist isomorph mit den entsprechenden Mn- und Co-Salzen.

Das zweifelhafte Dihydrat bildet sich namentlich oberhalb 50°, das Pentahydrat zwischen 30° und 50°, das Hexahydrat bei 0°, während das von Mitscherlich bezeichnete Heptahydrat nicht wiedergefunden wurde.[447]

Zinkselenite. Zinkselenit, $ZnSeO_3$ = 192,6, bildet als Monohydrat ein weißes, noch bei 100° luftbeständiges Pulver.[448] Es löst sich nicht merklich in H_2O[448], also anscheinend weniger als das Sulfit, entsprechend der größeren Schwäche des Selenit-Ions. Das Anhydrid bildet gelbe Tafeln und entsteht, wenn $ZnSeO_3 . H_2O$ mit SeO_2 erhitzt wird. Auch ein kristallines Dihydrat ist bekannt.[448]

Zinknitrat. Zinknitrat, $Zn(NO_3)_2$ = 189,5, ist bekannt in drei Formen, als $Zn(NO_3)_2\,3H_2O$, $Zn(NO_3)_2\,6H_2O$ und $Zn(NO_3)_2\,9H_2O$. Zwar hat Ditte[449] ein Hydrat mit 1,5 H_2O beschrieben, doch findet sich dieses Salz sonst nicht wieder. Das gewöhnliche Salz ist das Hexahydrat. Dieses zeigt das spezifische Gewicht $d_4^{15} = 2{,}067$[450] und schmilzt bei 36,4°.[451] Über die Existenzgebiete geben die folgenden Bestimmungen Auskunft.

Bildungswärme. Thomsen[452] berechnet $Zn + O_2 + 2NO_2 + 6H_2O = Zn(NO_3)_2 . 6H_2O + 142180$ cal.

Den Dampfdruck p in mm Hg bei 20° bestimmte Lescoeur[453] zu:

	Gesätt. Lösung	$Zn(NO_3)_2\,6H_2O$	$Zn(NO_3)_2\,4{,}5H_2O$	$Zn(NO_3)_2\,3H_2O$
p =	9,6	10,0	10,0	<2

Bei 100° geht das Hexahydrat in Trihydrat über[454], beginnt aber zugleich zu zerfallen.

Die Löslichkeit wurde eingehend untersucht von Funk[455] und ist hier ausgedrückt als a Gramm $Zn(NO_3)_2$ in 100 g Lösung und b Mol H_2O auf 1 $Zn(NO_3)_2$, gemessen bei t°:

$Zn(NO_3)_2 . 3H_2O$

t	a	b
+37	66,38	5,33
40	67,42	5,08
41	68,21	4,90
43	69,26	4,67
43,5	77,77	3,00

$Zn(NO_3)_2 . 6H_2O$

t	a	b
—18	44,63	13,05
—15	45,26	12,73
—13	45,51	12,60
—12	45,75	12,48
0	48,66	11,20
+12,5	52,00	9,71
18	53,50	9,14
25	55,90	8,30
Schm.-P. 36,4	63,63	6,00

$Zn(NO_3)_2\,9H_2O$

t	a	b
—25	40,12	15,70
—22,5	40,75	15,30
—20	42,03	14,51
—18	43,59	13,62

Gefrierkurve

t	a	b
—16	30,00	24,55
—23,5	35,00	19,54
—29,5	39,65	16,02
—34	42,85	14,03

Es muß also das Trihydrat oberhalb 37° weniger beständig sein als das Hexahydrat und der Schmelzpunkt muß mit dem Umwandlungspunkte nahe zusammenfallen. Das $Zn(NO_3)_2\,9H_2O$ muß bei ca. —18° aus dem Hexahydrat entstehen; und beide Schlüsse bestätigte der direkte Versuch.

Die wässrige Lösung des $Zn(NO_3)_2$ zeigt nach Franz[456] folgende spezifische Gewichte bei 17,5° für p Gramm Salz auf 100 g, reduziert auf

das Vakuum (Tab. I), die für 17,3⁰ geltenden Zahlen von Barnes und Scott[457]) (Tab. II) weichen davon ab und dürften zuverlässiger sein.

I.

p	d	p	d	p	d	p	d	p	d
1	1,0099	11	1,1070	21	1,2147	31	1,3396	41	1,4707
2	198	12	172	22	270	32	524	42	844
3	297	13	274	23	393	33	652	43	981
4	396	14	376	24	516	34	780	44	1,5118
5	496	15	476	25	640	35	906	45	258
6	590	16	586	26	766	36	1,4039	46	403
7	684	17	696	27	892	37	172	47	548
8	778	18	806	28	1,3018	38	305	48	693
9	872	19	916	29	144	39	438	49	838
10	968	20	1,2024	30	1,3268	40	1,4572	50	1,5984

II.

p	d	p	d
1,210	1,0087	19,65	1,1830
1,574	118	29,21	1,2933
5,923	491	30,86	1,3136
7,091	597	41,32	1,4579
11,36	988	47,28	1,5504
14,39	1,1284		

Nach Jones und Getman[100a]) ist das Gewicht von 25 ccm Lösung, die pro Liter c Mol $Zn(NO_3)_2$ enthält, w (anscheinend für 0⁰).

c	w
0,065	25,2226
0,129	25,4949
0,258	25,9845
0,516	27,0477
1,290	29,9201
1,548	30,8447
1,806	31,7873
2,064	32,7542
2,580	34,5175

Dijken[472]) fand für a Gramm $Zn(NO_3)_2$ pro kg Lösung

a	d_{16}^{16}
0	1,000000
0,9950	1,000814
2,0061	1,001646
4,1535	1,003413
8,1824	1,006733
17,776	1,014702
34,592	1,028890
68,678	1,058644

$Zn(NO_3)_2$ ist, wie andere Nitrate, ein Salz von ziemlich normalem Verhalten.

Tammann[459]) hat dagegen folgende Dampfdruckdepressionen bei 100° für n-Mol in 1 kg H_2O gemessen (Δp in mm Hg):

n	0,5	1	2	3	4
Δp	16,6	39	93,5	157,5	223,8
$\frac{\Delta p}{p}$	0,0218	0,0514	0,123	0,207	0,308.

Es würde darnach eine 0,5 normale Lösung rund zu 50—60 Proz. dissoziiert sein.

Derselbe Autor[460]) verglich die osmotischen Drucke von $Zn(NO_3)_2$ und Ferrocyankalium und fand beide Salze fast gleichstark wirkend. Auch daraus folgt, daß das Salz stark dissoziiert sein muß.

Dies folgt auch aus dem kryoskopischen Befunde von Jones und Getman[100a]), wonach für c Mol/Liter $Zn(NO_3)_2$

c	Δ	$\frac{\Delta}{c}$
0,065	0,322	4,95
0,129	0,633	4,90
0,258	1,281	4,96
0,516	2,812	5,45
1,290	8,930	6,92
1,548	11,800	7,69
1,806	14,720	8,15
2,064	18,240	8,83
2,580	27,000	10,46

(weiteres s. u.).

Die Kette Hg | HgO | $Zn(OH)_2$ | c-molar $^1/_2 Zn(NO_3)_2$ | Normalkalomelelektrode ergab[461]) bei 18°

Nr.	c	π		q	q'
1	1	1,027	1:3	0,45	0,55
2	0,1	1,072	2:3	0,55	0,80
3	0,01	1,102			

Aus π berechnet sich mit Berücksichtigung der Diffusionspotentialdifferenz das Verhältnis q der Dissoziationsgrade. Aus der Leitfähigkeit darf man etwa q' erwarten. Die Übereinstimmung zwischen q und q' ist immerhin erheblich besser als bei den Zn-Salzen mit schwächeren Anionen, so daß man hiernach auf ziemlich normale Ionenbildung schließen darf.

Es können hier gleich noch andere Messungen von elektromotorischen Kräften angefügt werden. Labendzinski[461]) fand die Potentialsprünge der Kette Hg | HgO | $Zn(OH)_2$ | n-molar $^1/_2 Zn(NO_3)_2$ + m-molar KNO_3 | Normalelektrode, ausgedrückt in Volt, zu

n	m	π
1	0	1,027
0,1	0	1,072
0,01	0	1,102
1	1	1,033
0,1	1	1,078
0,01	1	1,114
0,1	0,1	1,075
0,01	0,01	1,102

Durch das obige Resultat wird der Schluß, daß $Zn(NO_3)_2$ ein verhältnismäßig normales Salz sei, wiederum bekräftigt, indessen darf auf Potentialmessungen wie die vorstehenden selbst bei großer Genauigkeit vorläufig kein allzu hoher Wert gelegt werden, weil nach Vogel und Reischauer[462] ZnO in $Zn(NO_3)_2$ merklich löslich ist, woraus folgen würde, daß die Ionenkonstitution der gemeinschaftlichen Lösungen nicht ganz mit der übereinstimmt, die zur Berechnung der Potentialdifferenzen hier angenommen ist.

Andere elektromotorische Untersuchungen zeigten, daß der Temperaturkoeffizient der Halbkette Zn | $Zn(NO_3)_2$ bis 60° von der Konzentration nahezu unabhängig 0,63 Millivolt pro Grad beträgt (Bouty[463]), während Ebeling[464]) bei 20° eine deutliche Konzentrationsabhängigkeit fand[464]), wie folgende Zahlen zeigen (π in Millivolt pro Grad, p = Prozentgehalt):

p	π
35	0,74
23,3	1,08
11,9	0,91

Für die Beweglichkeit des $Zn^{\cdot\cdot}$-Ions im Nitrat liegen nur wenig Mitteilungen vor. Da Überführungszahlen nicht gemessen sind, so sei die folgende Bestimmung der absoluten Beweglichkeit wiedergegeben[465]), es bedeutet hier c die Normalität von $Zn(NO_3)_2$, v_0 in mm/sec die absolute Beweglichkeit des $Zn^{\cdot\cdot}$ unter dem Potentialfalle von 1 Volt pro mm.

c	v_0
0,2	0,091
0,1	0,111
0,04	0,095
0,02	0,077
0,01	0,084
0,005	0,051
0,0025	0,052
0,00125	0,051

Jones und Getman[100a]) fanden bei 0° für v Liter pro Mol $Zn(NO_3)_2$ die Molarleitfähigkeit[458]) Λ (in Siemenseinheiten)

v	Λ
0,38	27,69
0,48	36,03
055,	42,24
0,64	46,53
0,77	52,43
0,88	53,89

v	Λ
1,93	73,00
3,87	82,50
7,75	90,56
15,38	93,40

Λ_0 nehmen sie zu 114,0 an, wir wollen für die folgende Rechnung $\Lambda_0 = 110$ als vermutlich richtiger benutzen.

Aus den Leitfähigkeiten und Gefrierdepressionen ergibt sich (vgl. $ZnCl_2$) für C, c_1 und c_2

C	c_1	c_2
0,1	0,162	0,154
0,09	0,146	0,140
0,08	0,131	0,126
0,07	0,115	0,112
0,06	0,098	0,097

Das Salz ist also sehr normal dissoziiert.

Die innere Reibung der Lösung bestimmte J. Wagner.[466]) Es bedeute p den Prozentgehalt an Salz, t^0 die Temperatur, dann ist das Verhältnis η der Viskosität zu der von H_2O von 0^0:

p	$t^0 =$	15	25	35	45
44,500	$\eta =$	1,6790	1,3060	1,0540	0,8791
30,626		1,0472	0,8572	0,6952	0,5769
15,955		0,8073	0,6428	0,5260	0,4376

Für n-Mol $^1/_2Zn(NO_3)_2$ ist bei 25^0 η, auf H_2O von 25^0 bezogen,

n	η
1	1,1642
0,5	1,0857
0,25	1,0390
0,125	1,0186

Bei der Neutralisation von $Zn(OH)_2$ mit $2HNO_3$, beide hoch verdünnt, würden sich 19829 cal[467]) entwickeln.

Verdünnungswärme. Wenn eine Lösung, welche 1 Mol $Zn(NO_3)_2$ und 10 Mol H_2O enthält, durch m Mol H_2O verdünnt wird, so werden bei 18^0 w cal entwickelt.[468])

10 + m =	15	20	50	100	200
w =	913	1148	1203	1111	1071

Lösungswärme.[469]) Es ist $Zn(NO_3)_2 . 6H_2O + aq = Zn(NO_3)_2\,aq - 5800$ cal.

Die spezifische Wärme s einer Lösung von 1 Mol $Zn(NO_3)_2$ auf a Mol H_2O beträgt[470])

a	10	15	25	50	100	200
s	0,5906	0,6410	0,7176	0,8234	0,8990	0,9461

In 0,5 äquivalent-normaler Lösung beträgt die Hydrolyse[471]) 0,019 Proz.

Optisches Verhalten. Wenn g Gramm Salz in 1 kg Lösung enthalten sind, so beträgt bei 16^0 der Brechungsexponent n_D und die Äquivalentrefraktion $R_D = (n_D - 1) \cdot \frac{1}{2} \frac{189,5}{g}$[472])

g	n_D	R_D
107,420	1,016659	$146,5 \cdot 10^{-4}$
53,800	1,008119	142,5 „
29,736	1,004414	140,1 „
13,455	1,001993	139,9 „
6,5191	1,000968	140,2 „
3,3542	1,0004995	140,7 „
1,6723	1,0002538	143,3 „
6,8326	1,0001276	144,8 „

Die Dispersionskonstante $\frac{n_\beta - n_\alpha}{n_D - 1} = D$ beträgt[472]) für die Verdünnung v Liter

v	n_α	n_β	D
2	1,006914	1,007127	$30,5 \cdot 10^{-3}$
8	1,001751	1,001807	31,1 „
32	1,0004451	1,0004589	30,7 „

Zinknitrit. Zinknitrit entsteht als $Zn(NO_2)_2H_2O$, wenn $ZnSO_4$ durch $NaNO_2$ gefällt wird. Es bildet rhombische Tafeln.[473])

Konzentriert man die Lösung im Vakuum, so fällt ein basisches Salz von der Formel[474]) $Zn_2N_2O_5 = ZnO, Zn(NO_2)_2$.

Zinkphosphate, -phosphite etc. Das Zn bildet mit der Orthophosphorsäure analog den Alkalimetallen mehrere Salzstufen, von denen saure Salze verhältnismäßig wenig untersucht sind.

Graham gibt die Formel $HZnPO_4 \cdot H_2O$, doch konnte Heintz[475]) dieses Salz nach Grahams Vorschrift nicht wieder erhalten und es muß daher die Existenz bezweifelt werden.

$H_4Zn(PO_4)_2 2H_2O$ entsteht in luftbeständigen triklinen Kristallen aus saurer Lösung, z. B. aus ZnO und überschüssiger H_3PO_4-Lösung, wenn die Flüssigkeit nicht verdünnt ist ($d_{16} = 1,5$), denn durch H_2O wird Hydrolyse bewirkt.[476])

Zahlreiche Untersuchungen beschäftigen sich mit dem normalen Zinkphosphat $Zn_3(PO_4)_2$.

Infolge seiner Glühbeständigkeit kann es direkt aus $ZnCO_3$ und H_3PO_4 bei 100° in rhombischen Kristallen erhalten werden[477]) und entspricht dann der Formel $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, bei 190° dagegen $Zn_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$.

Schulten[478]) erhielt das Anhydrid als kleine Prismen von $d_{15°} = 3,998$ aus der Schmelze von $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ mit $ZnCl_2$ oder $ZnBr_2$.

Auf nassem Wege entsteht das Tetrahydrat, wenn $ZnSO_4$ in essigsaurer Lösung mit Na_2HPO_4 gefällt wird.[479]) Skey[480]) erhielt auf demselben Wege ein Pentahydrat, Reynoso[481]) ein Hexahydrat.

Das Tetrahydrat findet sich in der Natur als Hopeit. Es ist imstande, mit Co- und Ni-Salz Mischkristalle zu bilden.[480]) Das Anhydrid absorbiert H_2S bei 9° nicht merklich, bei 100° deutlich, bei 160° schnell.[481]) (Es steht nicht fest, inwieweit die Veränderung des Gleichgewichts und die Temperaturbeschleunigung hierfür maßgebend sind.) Die Absorptionsgeschwindigkeit geht dem Drucke des H_2S proportional.[482])

0,025 molare Lösung von Na_2HPO_4, welche mit $Zn_3(PO_4)_2$ gesättigt ist, enthält 0,018mal soviel $Zn^{\cdot\cdot}$-Ionen als 0,5 molare $ZnSO_4$-Lösung.[483])

Das Pyrophosphat, $Zn_2P_2O_7 = 304,8$, hat dadurch Bedeutung erlangt, daß es aus dem NH_4ZnPO_4 beim Erhitzen entsteht und daher als Wägungsform für P oder Zn dienen kann.[484] Es bildet sich auch durch Fällung von $ZnSO_4$ mit $Na_4P_2O_7$ und bildet dann, aus wässriger schwefliger Säure umkristallisiert, ein kristallines Pulver von $2Zn_2P_2O_7 \cdot 3H_2O$, das schmelzbar ist und sich in Säuren und Basen, auch NH_4OH, lösen kann.[485],[489] Pahl[486] erhielt $Zn_2P_2O_7 5H_2O$.

Bei 280° findet nach Reynoso[487] folgende Reaktion statt:

$$Zn_2P_2O_7 + H_2O \longrightarrow Zn_3(PO_4)_2 + H_2ZnP_2O_7.$$

(Dieses saure Phosphat kann auch als Metaphosphat $Zn(PO_3)_2 \cdot H_2O$ aufgefaßt werden.)

Das spezifische Gewicht von $Zn_2P_2O_7$ beträgt 3,756[488] bei 23°.

Metaphosphat. Infolge der Neigung der Metaphosphorsäure, in komplexer Gestalt Verbindungen einzugehen, sind auch außer dem normalen Zinkmetaphosphat, $Zn(PO_3)_2$, Zinksalze der komplexen Metaphosphorsäuren bekannt geworden. Die Konstitutionsformeln dieser Salze gründen sich lediglich auf Analogieschlüsse, da Untersuchungen ihrer wässrigen Lösungen noch nicht stattgefunden haben und eindeutige Ergebnisse wohl auch nicht leicht zu erhalten sind.

$Zn(PO_3)_2 \cdot 4H_2O$ wurde von Fleitmann[490] und Tammann[491] dargestellt. Es geht beim Erhitzen in das Anhydrid über[490], ist sonst sehr beständig und muß mit konzentrierter H_2SO_4 oder durch die Carbonatschmelze aufgeschlossen werden. Ein Trimetaphosphat $Zn_3(PO_3)_6 \cdot 13H_2O$ dürfte mit dem obengenannten Tetrahydrate identisch sein, ein anderes[491] hat die Formel $Zn_3(P_3O_9)_2 \cdot 9H_2O$, löst sich schwer in H_2O (0,1 g in 1 l H_2O von 20°), und kann auch als Dimetaphosphat $Zn(PO_3)_2 3H_2O$ geschrieben werden. Bei Rotglut entstehen[492] Tetrametaphosphate $Zn_2(P_4O_{12}) \cdot 10H_2O$ und $Zn_2(P_4O_{12})$; auch diese kann man als $Zn(PO_3)_2 5H_2O$ resp. $Zn(PO_3)_2$ schreiben.

Phosphit. Rammelsberg[493] erhielt aus $ZnO + H_2O + PCl_3$ feine Kristalle von $2HZnPO_3 5H_2O$, die über H_2SO_4 in $HZnPO_3$ übergingen; während ohne H_2SO_4 bei 100° $HZnPO_3 2H_2O$, bei 250° $HZnPO_3$ entstand. Das Anhydrid bildete sich auch beim Umkristallisieren aus H_3PO_3-Lösung; wenn die Konzentration dieser Lösung sehr hoch stieg, bestanden die Kristalle aus $H_5Zn_2(PO_3)_3xH_2O$, $H_9Zn_3(PO_3)_5yH_2O$, $H_{11}Zn_2(PO_3)_5$, doch wird die chemische Individualität dieser sauren Salze von Rammelsberg nicht bestimmt behauptet.

Durch Glühen geht das Salz in Phosphid + Pyrophosphat über.[493]

Hypophosphit. Aus einer mäßig konzentrierten Lösung bilden sich[494] schnell verwitternde Oktaeder von $H_4Zn(PO_2)_2 \cdot 6H_2O$, die bei 100° $4H_2O$ verlieren, ferner wurde ein Monohydrat $H_4Zn(PO_2)_2 \cdot H_2O$ in rhomboedrischen Kristallen erhalten.[494]

Das spez. Gewicht von $H_4Zn(PO_2)_2 \cdot 6H_2O$ beträgt bei 20° $d_{20°} = 2,020$.[495]

Zinkarsenat. $Zn_3(AsO_4)_2 8H_2O$ findet sich in der Natur als Kottigit. Künstlich wurde $Zn_3(AsO_4)_2$ aus $ZnCO_3$ und H_3AsO_4 bei 200° gewonnen[496], ferner durch Schmelzen von H_4AsO_4 mit $ZnCl_2$ als Kristall von $d_{15} = 4,913$.[497]

Salkowski[498] und Demel[499] erhielten $HZnAsO_4 \cdot H_2O$[500] und $Zn_3(AsO_4)_2 \cdot 3H_2O$, dieses durch Neutralisieren der HCl-Lösung mit Alkali.

$Zn_2As_2O_7$ bildet sich in der Schmelze von ZnO und $KAsO_3$[501] und hat das spez. Gewicht 4,701.[504]

Außerdem wurden dargestellt Zn_2OHAsO_4 von Coloriano[503]), und aus $4 ZnAsO_4$ durch Hydrolyse $Zn_5O(As_2O_7)_2 5 H_2O$ [502]), doch steht die Individualität dieses letzten Stoffes nicht außer Zweifel, während Zn_2OHAsO_4 in der Natur (z. B. in Chañarcillo in Chile) vorkommt und von Friedel[505]), der dieses Mineral zuerst analysierte, Adamin genannt wurde. Sein spez. Gewicht fand Friedel zu 4,338, Damour[506]) zu 4,352, die Kristallform ist rhombisch.[507])

$Zn_3(AsO_3)_2$ wird aus $ZnSO_4$ durch saures K-Salz gefällt, ferner auch aus $ZnSO_4$, das in $NH_4OH + NH_4Cl$ gelöst, durch As_2O_3-Lösung, und aus alkoholischer $ZnCl_2$-Lösung durch K_3AsO_3. Es bildet Kristallnadeln, die sich in H_2O schwer, in NH_4OH oder anderen Ammonsalzen leicht lösen.[508]) Beim Erhitzen sublimiert As_2O_3.

Zinkantimonat. $ZnSO_4$ wird durch K- oder Na-Antimonat gefällt, die Zusammensetzung des Niederschlags nach Heffter[509]) läßt sich jedoch nicht sicher auf ein Individuum deuten.

Dagegen erhielten Ebel[510]) und Senderens[511]) ein Metantimonat $Zn(SbO_3)_2$, das nach Ebel 5, nach Senderens $6 H_2O$ enthält. Über H_2SO_4 verliert es $4 H_2O$, den Rest bei 300°.[511]) Bei Rotglut zerfällt es.[511])

Zinkcarbonat. Das Zinkcarbonat, $ZnCO_3 = 125,4$, findet sich in der Natur als Zinkspat, es kristallisiert hexagonal mit den Achsen $a : c = 1 : 0,807$[512]), dem spez. Gewichte[513]) 4,3—4,6 und der Härte 5 (Mohs).[512]) Künstlich erhält man es bei der Fällung von Zn-Salzen, z. B. Sulfat, durch Alkalicarbonate nicht rein, sondern infolge der Hydrolyse mit Oxyd oder Hydroxyd gemischt und es ist daher eine große Zahl mehr oder minder zweifelhafter basischer Salze angegeben worden.[514])

Normales $ZnCO_3$ fällt bei Anwendung saurer Alkalicarbonate (Kraut[514]), Boussingault[515]), H. Rose[514])).

Der H_2O-Gehalt ist zweifelhaft, Kraut erhielt $ZnCO_3 \cdot H_2O$, Boussingault $2 ZnCO_3 \cdot 3 H_2O$.

Den Einfluß der Konzentration, der schon aus der letzterwähnten Tatsache hervorgeht, zeigen deutlich die Versuche von Wagner[516]), welcher gefälltes basisches Carbonat in H_2O, welches unter CO_2-Druck stand, auflöste.

Nach Wagner löst sich ein Teil des „Niederschlags von $ZnSO_4 + Na_2CO_3$" in 188 Teilen „kohlensauren Wassers". Lassaigne[516a]) fand, daß bei 10° für 1 Teil $ZnCO_3$ 1428 Teile von bei Atmosphärendruck mit CO_2 gesättigtem H_2O nötig sind.

Folgende Fällungswärmen bestimmte Berthelot[517]):

$$\frac{1}{2} Zn SO_4 (= 4 l) + \frac{1}{2} KHCO_3 (= 4 l) = -960 \text{ cal}$$

$$\frac{1}{2} Zn SO_4 (= 4 l) + \frac{1}{2} NaHCO_3 (= 4 l) = -780 \text{ cal.}$$

$ZnCO_3$ in K_2CO_3-Lösung von 0,05 Äquiv./Liter enthält $8,9 \cdot 10^{-9}$ mal soviel $Zn^{\cdot\cdot}$ als $ZnSO_4$ (0,5 molar).[518])

Zinksilicat. Zinksilicate finden sich in der Natur in verschiedenen Zusammensetzungen als Kieselzinkerz, Williamit (Willemit, Kieselgalmei).

Zn_2SiO_4 erscheint in hexagonalen Kristallen vom Achsenverhältnis $c : a = 1 : 0,6775$[519]), $1 : 0,6697$[520]), $1 : 0,737$[521]) sein spez. Gewicht bewegt sich zwischen 3,89 und 4,18[519]), es kommt auch wasserhaltig vor, z. B. als $Zn_2SiO_4 \cdot 3 H_2O$.[522]) Dem Troostit $ZnMnSiO_4$ ist es sehr eng verwandt.[520])

Zn_3SiO_6, auch $Zn_3SiO_6 \cdot 6H_2O$, gehört dem rhombischen System an und hat die Achsenverhältnisse $a:b:c = 1:0{,}7827:0{,}483$.[523]

Auf pyrochemischem Wege sind dieselben Stoffe erhalten worden. $ZnO + SiF_4$ gab bei Rotglut hexagonale Prismen von Zn_3SiO_6.[524]

Zn_2SiO_4 wurde in hexagonalen Prismen vom spez. Gewichte 4,25 aus $SiO_2 + ZnSO_4 + K_2SO_4$ erhalten.[525]

$ZnSiO_3$ entstand kristallinisch aus der Schmelze von $ZnSO_4$ mit Na_2SiO_3 und B_2O_3.[526]

Zinkborate. Ein $Zn_3B_2O_6$ entsteht in der Schmelze von ZnO mit HKF_2 und B_2O_3.[527] Es ist triklin und isomorph mit dem Salze des Mg und des Mn.[528] Ein $Zn_3B_4O_9$ erhielt Le Chatelier.[529]

Die Eigenschaften der Borsäure bringen es mit sich, daß vielfach Stoffe erhalten werden, die offenbar aus Gemischen eines Borats mit ZnO bestehen.[530]

Eihige komplizierte Verbindungen beschreiben Rousseau und Allaire.[531] Bei schwacher Rotglut bilden sich aus $ZnBr_2$ und Ca-Borat weiße kleine Kristalle von $Zn_7OBr_2(B_2O_3)_8$, entsprechend aus $ZnCl_2$; auch auf nassem Wege, aus $ZnCl_2$-Lösung und Borax bei 300°, $Zn_2OCl_2(B_2O_3)_8$.

Andere Anionen. Von Zinksalzen wenig bekannter Säuren müssen noch folgende erwähnt werden:

Wenn $ZnSO_4$ mit Na_3AsO_4 bis zur Wiederlösung behandelt wird, kristallisiert $NaZnAsS_4 \cdot 4H_2O$, das sich in heißem H_2O löst und beim Erkalten $Zn_3(AsS_4)_2$ abscheidet. Dieses Salz entsteht auch direkt in der Kälte.[532]

Ein analoges $Zn_3(PS_4)_2$ entsteht aus $ZnCl_2$ und P_2S_5 in farblosen Kristallblättchen und löst sich so gut wie nicht in H_2O, C_2H_5OH, $(C_2H_5)O$, CS_2, C_6H_6, CH_3COOH, wohl aber, unter Zerfall, in Säuren und Basen. Beim Erhitzen zerfällt es zu ZnS und P_2S_5.[533]

Thiophosphit, $Zn_3(PS_3)_2$, entsteht bei Rotglut aus Zn, S und P in hexagonalen Kristallen, die mit H_2O nicht verträglich sind und H_2S bilden. Analog werden erhalten und verhalten sich $Zn_2P_2S_6$ und das noch weniger beständige Thiopyrophosphat $Zn_2P_2S_7$.[534]

Ein mit ZnO gemischtes Sulfantimonat $(Zn_3SbS_4)_2$ erhielt Rammelsberg[535], $Zn_3(SbS_3)_2$ Pouget.[536]

Zinkformiat. Zinkformiat, $Zn(HCOO)_2 = 155{,}4$, kristallisiert im monoklinen System (isomorph mit dem Mn- und Ba-Salze[537]) mit $2H_2O$. Es hat das spez. Gewicht 2,205[537] resp. gepulvert 2,339.[537]

Das ebenfalls bekannte Anhydrid hat das spez. Gewicht 2,368.[538]

Bei der Auflösung in 50—100 Teilen H_2O entwickelt ein Mol[539]

$$Zn(HCOO)_2 + aq = Zn(HCOO)_2\,aq + 1990\ cal$$
$$Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O + aq = Zn(HCOO)_2\,aq - 1200\ cal.$$

Der Gefrierpunkt des H_2O wird durch C Mol $Zn(HCOO)_2$ pro 1 kg H_2O um Δ^0 erniedrigt.[538]

C	Δ	γ
0,252	1,010	0,58
0,125	0,544	0,67
0,063	5,305	0,80

Unter Annahme des Schemas $Zn(HCOO)_2 \rightleftarrows Zn^{\cdot\cdot} + 2(HCOO)'$ berechnet sich daraus der Dissoziationsgrad γ.

In 0,5 normaler Lösung beträgt der Diffusionskoeffizient[541] $K = 0{,}4654\ \frac{cm^2}{Tag}$ bei 19,04°.

Zinkacetat. Zinkacetat, $Zn(CH_3COO)_2 = 183{,}5$, ist bekannt als Anhydrid und als Dihydrat, die ältere Angabe, daß es mit $3H_2O$ kristallisiere[542], fand später meist keine Bestätigung[543], nur Goldschmidt und Syngros[549] fanden $3H_2O$.

Das Dihydrat kristallisiert aus wässriger Lösung, das Anhydrid entsteht aus diesem bei 100° [544] oder auch durch Umkristallisieren aus Eisessig in luftbeständigen Oktaedern, in Eisessigdampf absorbiert es ca. $^1/_6$ Äquivalent CH_3COOH.[545] Das Anhydrid schmilzt bei 241°, das Hydrat bei 236°. Es sublimiert unter 150 mm Hg-Druck unzersetzt bei etwa 200° (Franchimont[543]). Das Dihydrat kristallisiert monoklin (Rammelsberg[542]), die Angabe bezieht sich auf das vermeintliche Trihydrat. Die spez. Gewichte betragen 1,735 für das Dihydrat und 1,840 für das Anhydrid.[546]

Berthelot[547] bestimmte folgende Lösungswärmen bei großer Verdünnung, 1 Teil Salz in 50 bis 100 H_2O.

$$Zn(CH_3COO)_2 + aq = Zn(CH_3COO)_2\,aq + 4910\text{ cal}$$
$$Zn(CH_3COO)_2\,2H_2O + aq = Zn(CH_3COO)_2\,aq + 2120\text{ cal.}$$

Die wässrige Lösung des $Zn(CH_3COO)_2$ zeigt folgende spez. Gewichte, wenn in 1000 g H_2O n Mol $\frac{1}{2}$ $Zn(CH_3COO)_2$ gelöst sind.[548]

n =	1	2	3
$d_{23,5°}$ =	1,057	1,106	1,148.

Zinkacetat ist ein ziemlich stark dissoziiertes Salz, das in der Konzentration von C Mol pro kg H_2O die Gefrierdepression Δ zeigt.[549]

Calame			Goldschmidt und Syngros		
C	Δ	γ	C	Δ	γ
0,260	1,095	0,64	0,0401	0,219	1,02
0,130	0,597	0,74	0,0616	0,316	0,89
0,065	0,312	0,79	0,0890	0,431	0,81
			0,1217	0,561	0,75

γ ist berechnet als Dissoziationsgrad unter Annahme des Schemas:

$$Zn(CH_3COO)_2 \rightleftarrows Zn^{\cdot\cdot} + 2\,CH_3COO'.$$

Die kryohydratische Temperatur liegt bei —5,90.[550]

Die äquivalente elektrische Leitfähigkeit bei 25° in rez. Ohm für 1 Mol $\frac{1}{2}$ $Zn(CH_3COO)_2$ in v Liter beträgt[551] Λ. (Für H_2O nicht korrigiert.)

v	Λ	γ
32	62,5	0,67
64	70,1	0,75
128	76,5	0,82
256	—	—
512	86,1	0,93
1024	90,4	0,97

Λ_0 ergibt sich ungefähr zu $53 + 40 = 93$, mithin $\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$. Die Leitfähigkeit zeigt also weit geringere Dissoziation an als die Gefrierdepression.

Mit dem Drucke von x Atmosphären ändert eine Lösung von a Gramm $Zn(CH_3COO)_2$ in 100 g Lösung ihren Widerstand nach $w = w_0\,(1 + \alpha x + \beta x^2)$, wo w_0 der Widerstand für $x = 0$ bei Zimmertemperatur ist und α und β folgende Werte haben.[552]

a	α	β
15,25	$-3{,}673 \cdot 10^{-4}$	$+1{,}268 \cdot 10^{-7}$
6,10	$-4{,}532 \cdot 10^{-4}$	$+1{,}654 \cdot 10^{-7}$.

Versuche, die $Zn^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration aus Konzentrationsketten zu ermitteln, ergaben [553]) für die Kette:

$Zn \mid Zn(CH_3COO)_2 \mid$ Normalcalomelelektrode, und c Mol $\frac{1}{2}$ $Zn(CH_3COO)_2$ pro Liter π Volt

c	π	π [554])	γ
1	1,081	1,082	0,05
0,1	1,095	—	0,20
0,01	1,102	—	(1)

Hieraus sind die unter γ angegebenen normal- (in $Zn^{\cdot\cdot}$-Ionen) dissoziierten Bruchteile berechnet, unter der Annahme, daß für die 0,01 n-Lösung $\gamma = 1$ sei. Die Kleinheit dieser γ-Werte für die konzentrierten Lösungen zeigt, daß in diesen außer den normalen noch viele selbstkomplexe Ionen enthalten sind.

Zusatz von c′ Mol $NaCH_3COO$ gibt folgende Potentiale der obenerwähnten Kette [555]):

Nr.	c	c′	π
1	1	1	1,107
2	0,1	1	1,131
3	0,01	1	1,155
4	0,1	0,1	1,104
5	0,01	0,01	1,107

Der Potentialsprung $Zn \mid Zn(CH_3COO)_2$ ändert sich nach Bouty [556]) bis 60° nahezu unabhängig von der Konzentration um 0,83 Millivolt pro Grad, nach Gockel [556]) für 0,5 Mol pro Liter um 0,693.

Diffusion. Eine doppelt normale Lösung hat bei t° den Diffusionskoeffizienten k $\frac{cm^2}{Tag}$. [556a])

t	k
18,05	0,2095
0,04	0,1194

Die spez. Wärme w einer Lösung von a Mol H_2O auf 1 Mol $\frac{1}{2}$ $Zn(CH_3COO)_2$ beträgt [557]):

a	50	100	200
w	0,9138	0,9548	0,9730.

Verdünnungswärme. Durch Verdünnen einer Lösung von 1 Mol $Zn(CH_3COO)_2$ in 50 H_2O mit m Mol H_2O werden bei 18° w cal entwickelt [558]):

m + 50	100	200	400
w	1189	2248	3134.

Die Neutralisation von $Zn(OH)_2$ durch $2CH_3COOH$, beide in hoher Verdünnung, entwickelt 18026 cal. [559])

Die Brechungsexponenten für H_α, D, H_β betragen für die Lösung vom spez. Gewicht d:

t°	$d_{20°}$	n_α	n_D	n_β	A	B
22	1,0736	1,3478	1,3497	1,3544	1,3399	0,3432

A und B bedeuten die Cauchyschen Konstanten. [560])

Zinkacetat löst sich gut in Aceton.[561])

Infolge der Schwäche der Essigsäure wird $Zn(CH_3COO)_2$ wie auch Formiat durch H_2S quantitativ gefällt.

Zinkoxalat. Das Zinkoxalat, $ZnC_2O_4 = 153{,}4$, wird, als schwer lösliches Salz, aus neutraler oder schwach saurer Zn-Salzlösung durch Oxalate gefällt. Nach Analysen von Schindler und von Marchand[561a]) kristallisiert es als Dihydrat. Das spez. Gewicht beträgt 2,572.[561b])

Die Bildungswärme des Anhydrids bei 15° beträgt nach Berthelot[562])

$$[Zn(OH)_2] + [H_2C_2O_4] = [ZnC_2O_4] + 2\,[H_2O] + 23000 \text{ cal.}$$

Die Löslichkeit in Säuren hat ausführlich Ostwald studiert.[563]) Bei t° sind in einer Säure von *v* Liter pro Äquivalent p Proz. derjenigen Menge $Zn(COO)_2$ gelöst, die der vorhandenen Säuremenge äquivalent ist.

1. HNO_3

v	t° = 20	40	60	80	100
0,2	p = 3,67	5,06	6,73	8,91	—
0,4	4,82	6,87	9,18	12,11	—
0,6	5,14	7,25	9,92	13,18	—
0,8	5,34	7,50	10,25	13,81	—
1	5,43	7,63	10,53	13,92	18,43
2	5,67	7,98	11,03	14,78	19,12
4	5,95	8,40	11,62	15,59	20,15
8	6,46	9,17	12,37	16,49	21,64

2. HCl

v	t° = 20	40	60	80	100
0,4	p = 12,53	19,24	26,96	35,51	—
0,6	8,29	13,92	21,44	30,91	—
0,8	7,24	11,71	18,37	27,84	—
1	6,63	10,48	16,36	24,94	35,05
2	6,26	9,24	13,54	20,22	29,54
4	6,40	9,18	12,80	18,39	25,97
8	6,75	9,76	13,19	18,00	24,89

3. H_2SO_4

v	t° = 20	40	60	80	100
0,4	p = 3,19	4,20	5,51	7,19	—
0,8	3,70	4,76	6,19	7,95	—
1,2	3,89	5,03	6,38	8,18	—
1,6	3,97	5,13	6,56	8,43	—
2	4,02	5,21	6,64	8,51	10,90
4	4,41	5,60	7,08	9,08	11,48
8	4,93	6,23	7,75	9,82	12,43
16	5,72	7,27	9,01	11,15	13,71

Durch Zusatz einer der Säure äquivalenten resp. halbäquivalenten Menge eines ihrer Salze ändert sich p, wie folgende Tabellen zeigen.

1. $HNO_3 + \frac{1}{2} MNO_3$

v=	1	2	4	8
—	5,28	5,42	5,71	6,20
K	6,13	6,00	6,07	6,46
Na	5,72	5,76	5,95	6,37
NH_4	5,52	5,65	5,95	6,33
$\frac{1}{2}$ Mg	5,29	5,62	5,96	6,45

2. $HNO_3 + MNO_3$

v=	1	2	4	8
—	5,27	5,40	5,68	6,16
K	6,88	6,39	6,37	6,69
Na	6,01	6,03	6,19	6,62
NH_4	5,82	5,82	6,09	6,45
$\frac{1}{2}$ Mg	5,26	5,69	6,03	6,60

3. $HCl + \frac{1}{2} MCl$

v=	1	2	4	8
—	6,26	5,91	5,91	6,36
K	8,63	6,72	6,59	6,75
Na	8,03	6,53	6,33	6,70
NH_4	7,98	6,49	6,42	6,74
$\frac{1}{2}$ Mg	7,38	6,30	6,43	6,51

4. $HCl + MCl$

v=	1	2	4	8
—	6,37	5,96	5,95	6,42
K	12,57	7,72	6,90	6,98
Na	10,70	7,23	6,79	7,03
NH_4	10,78	7,35	6,77	7,11
$\frac{1}{2}$ Mg	9,11	6,78	6,69	6,96

Kunschert[228a]) hat das Zinkoxalat in Lösungen von Alkalioxalaten untersucht. Die Löslichkeit beträgt bei 25⁰ in z-molarem $(NH_4)_2(COO)_2$ c Mol/Liter

z	c
0,25	0,0257
0,20	0,0174
0,15	0,01055
0,10	0,0055
0,05	0,0022

Aus den Messungen von Konzentrationsketten (vgl. $Zn(OH)_2$) ergab sich: (z_1 und z_2 betreffen Kaliumoxalat)

z_1	z_2	c	π_1	π_2	$\frac{n}{m}$
0,4887	0,2385	0,00575	31,0	26,5	2,84
0,4919	0,1969	0,00404	44,5	37,7	2,76
0,2212	0,0962	0,0144	32,0	27,2	2,85
0,1106	0,0481	0,0072	29,5	24,3	2,34

m ist der Molarexponent des Zn in der Gleichung $C^m_{Zn} \cdot C^n_{C_2O_4} = k_1 \cdot C_{Kompl.}$ und ergibt sich, wenn man Konzentrationsketten mit beiderseits gleicher $K_2C_2O_4$-Konzentration z, aber variablem Gehalte an Zinkkomplex (c_1 und c_2) mißt, nach folgender Tabelle:

z	c_1	c_2	π	m
0,25	0,00946	0,00473	11,0	0,87
0,25	0,00946	0,00189	20,1	1,00
0,125	0,00473	0,00236	8,5	1,02
0,125	0,00946	0,00189	18,5	1,10

m ist also nahe gleich 1. Hiernach nimmt Kunschert an, daß konzentrierte Lösungen den Komplex $K_4Zn(C_2O_4)_3$, verdünnte außerdem noch vielleicht $K_2Zn(C_2O_4)_2$ enthalten. Die oben erwähnten Löslichkeitsbestimmungen führen auf den Wert $n - m = 2$.

Weiter berechnet Kunschert $k_1 = \frac{C_{Zn} \cdot C^3_{C_2O_4}}{C_{Zn(C_2O_4)_3}} = 7{,}1 \cdot 10^{-9}$, und endlich ergibt sich aus den elektromotorischen Messungen, daß, da die Lösung mit Zn-Elektrode die Spannung $\pi = 1{,}006 - 0{,}029 \log \frac{C_{Zinksalz}}{C_{Oxalationen}}$ Volt gegen die Normalwasserstoffelektrode zeigt, die Lösung des Zinkalkalioxalats zur Zn-Abscheidung 0,236 Volt mehr erfordert als die gleichkonzentrierte Lösung des $ZnSO_4$.

Die Bildungswärme des komplexen Ions $Zn(C_2O_4)_3$ aus den Einzelionen beträgt 10900 cal.

Zinkoxalat löst sich in H_2O schwer. Die gesättigte Lösung des $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ zeigt bei 18° ein Leitvermögen von $8{,}0 \cdot 10^{-6}$.[564]) Aus der für 25° geltenden Zahl berechnet Kunschert[228a]) die Löslichkeit zu $7{,}7 \cdot 10^{-5}$ Mol pro Liter, aus elektromotorischen Messungen fand er $7 \cdot 10^{-5}$. Zu beachten ist, daß die Löslichkeit von unten rascher erreicht wird als von oben, daß also Übersättigung möglich ist.[564])

Zink bildet mit Thioglykolsäure Salze und Doppelsalze, die sich in Alkali, Alkalicarbonat und auch in Ammoniak viel stärker lösen als in H_2O. Die Entdecker[666a]) schließen daraus, daß das Zn hier komplex gebunden sei.

(Die Zusammenstellung der Zinkdoppelhaloide siehe nächste Seite.)

Zinkdoppelhaloide. Aus ZnF_2 und KF entstand in den Versuchen von R. Wagner[565]) $KZnF_3$, während Poulenc[566]) aus ZnF_2 und KHF_2 das schon von Berzelius entdeckte K_2ZnF_4 erhielt. Dieses kristallisiert quadratisch und entsteht sowohl aus der wässrigen Lösung wie aus der Schmelze. Es löst sich schwer in H_2O, beim Kochen mit HCl oder HNO_3 besser, fast gar nicht in Alkohol. Durch heißes H_2O wird ZnO abgeschieden, jedoch nicht quantitativ.

Analog dem K-Salze erhielt Wagner[565]) $NaZnF_3$; das Ammonsalz $(NH_4)_2ZnF_4 \cdot 2H_2O$ dagegen durch Lösen von $Zn(OH)_2$ und NH_4Fl in konzentriertem NH_4OH. Nach Poulenc[566]) entsteht dieses als Anhydrid im Schmelzflusse von $ZnCl_2$ oder ZnF_2 und NH_4F, ist leicht löslich in wässriger HCl, HNO_3, HF und zerfällt bei 300° im CO_2-Strome zu ZnF_2 und NH_4F.

Chloride. H. Die Existenz einer H-Zinkchlorwasserstoffsäure folgt aus Versuchen von Engel.[567]) Wenn $ZnCl_2$-Lösung mit HCl-Gas und Zn behandelt und dann auf 0° abgekühlt wird, so kristallisieren Rhomboeder von $HZn_2Cl_5 2H_2O$ (I). Aus Lösung von 19,4 Proz. HCl und 55,8 Proz. $ZnCl_2$ fallen bei 0° lange Nadeln von $HZnCl_3 \cdot 2H_2O$. I ist für gewöhnlich beständiger. Bei 100° verliert es HCl und gibt festes $ZnCl_2$ und eine Flüssigkeit von 76,6 Proz. $ZnCl_2$, 4,9 Proz. HCl und 18,4 Proz. H_2O.

Die molare elektrische Leitfähigkeit einer Lösung von $1 ZnCl_2$ in 32 l bei 25° beträgt $\Lambda = 177{,}5$, die von $1 ZnCl_2 + HCl$ in 32 l $\Lambda' = 517{,}7$[568]) (Siemenseinheiten).

K. Aus KCl und $ZnCl_2$ kristallisiert K_2ZnCl_4[569]) in rhombischen Kristallen[570]) vom spez. Gewichte 2,297[571]), deren spez. Wärme 0,152 beträgt.[572])

In wässriger Lösung ist das Salz, wie seine nächsten Verwandten, schwach komplex. Bei der Dialyse gegen reines H_2O wandert KCl voraus.[573])

Die Gefrierdepression beträgt nach Jones und Ota[574]) für v Liter pro Mol K_2ZnCl_4, ausgedrückt als molare Depression, G, mithin ist $i = G : 1{,}85$

Zinkdoppelhaloide. Es sind beschrieben:

	H	K	Na	NH_4	Cs
F	?	K_2ZnF_4 $KZnF_3$	$NaZnF_3$	$(NH_4)_2ZnF_4 \cdot 2H_2O$	—
Cl	$HZn_2Cl_5 2H_2O$ $HZnCl_3 \cdot 2H_2O$	K_2ZnCl_4	$Na_2ZnCl_4 \cdot 3H_2O$	$(NH_4)_2ZnCl_4$ $(NH_4)_3ZnCl_5$	Cs_2ZnCl_4 Cs_3ZnCl_5
Br	—	—	—	$(NH_4)_2ZnBr_4$ $(NH_4)_3ZnBr_5$	Cs_2ZnBr_4 Cs_3ZnBr_5
J	—	$KZnJ_3$	$Na_2ZnJ_4 \cdot 3H_2O$	$(NH_4)_2ZnJ_4$ NH_4ZnJ_3	Cs_2ZnJ_4 Cs_2ZnJ_5
Cy	—	K_2ZnCy_4	$2\,NaZnCy_3 \cdot 5\,H_2O$ $NaZnCy_3 \cdot 8H_2O$	—	—
CNS = Rh	—	$K_2ZnRh_4 \cdot 3H_2O$	—	—	$Cs_2ZnRh_4 \cdot 2H_2O$

	Rb	Ba	Sr	Ca	Mg	Ag, Tl, AgCs
F	—	—	—	—	—	—
Cl	Rb_2ZnCl_4	$BaZnCl_4 \cdot 4H_2O$	—	—	$MgZn \cdot Cl_4 \cdot 6H_2O$	—
Br	—	—	—	—	—	—
J	—	$BaZn_2J_6$	—	—	—	—
Cy	—	$BaZnCl_4 \cdot 2H_2O$	$Sr_2Zn_3Cy_{10} \cdot H_2O$	$Ca_2Zn_2Cy_8 \cdot 7H_2O$	—	Tl_2ZnCy_4
CNS = Rh	—	—	—	—	—	$CsAgZnRh_4 \cdot H_2O$ $Cs_2AgZnRh_5$ $CsAg_3Zn_2Rh_8$ $CsAg_4Zn_2Rh_9$

v	2	4	8	16	32	64	128
G	12,12	12,05	12,27	12,49	13,00	13,10	13,12
i	6,55	6,51	6,63	6,75	7,03	7,08	7,10

es muß mithin schon in den konzentriertesten Lösungen der größte Teil dissoziiert sein, denn für totale Dissoziation nimmt i den Grenzwert 7 an. Diese Zahlen erscheinen aber doch etwas unsicher, um so mehr als über die befolgte Methode keine ausführliche Mitteilung gemacht wird. Sie entfernen sich auch ganz erheblich von den Leitfähigkeitsmessungen, welche bei 25° für v Liter pro Mol K_2ZnCl_4 folgende Werte der molaren Leitfähigkeit Λ_1 in rez. Ohm ergaben[575]), denen Zahlen von Mc Kay unter Λ_2 und die Summe der Einzelwerte von $ZnCl_2$ und 2KCl unter Λ' beigefügt sind.

v	Λ_1	Λ_2	Λ'
1	184,0	187,6	292,4
2	257,0	260,4	353,5
4	318,0	323,7	386,0
20	416,5	422,7	448,0
40	450,5	453,5	465,5
200	501,0	499,5	510
400	515,7	515,0	520
2000	544	537	541
4000	545	545	546
20000	552	546	563
40000	554	551	555

Es tritt also ein starker Rückgang in konzentrierter Lösung ein, und es ist zurzeit nicht entschieden, wieviel davon auf isohydrische Wirkung und wieviel auf Komplexbildung entfällt, auch ändert sich Λ weit mehr mit der Verdünnung als oben G.

Labendzinski[576]) fand die Potentiale der Kette Zn | $ZnCl_2$+KCl | Calomel-Normalelektrode für c Mol $\frac{1}{2}ZnCl_2$ und c' Mol KCl pro Liter zu π Volt.

c	c'	π
1	1	1,072
0,1	1	1,102
0,01	1	1,119
0,1	0,1	1,096
0,01	0,01	1,106

es sind mithin, wie ein Blick auf die entsprechende Tabelle für $c' = 0$ (Seite 328) zeigt, durch den Zusatz $Zn^{\cdot\cdot}$-Ionen vermindert worden. —

Na. Das Na-Salz, $Na_2ZnCl_4 \cdot 3H_2O$, kristallisiert in kleinen hexagonalen Prismen, die etwas mehr hygroskopisch sind als das K-Salz und im Vakuum oder bei 100° alles H_2O verlieren.[577]) Die Gefrierdepression G und die molare Leitfähigkeit haben folgende Werte (vergl. K-Salz[574])).

v	3,03	6,06	12,12	24,24	48,48
G	12,27	11,84	11,71	11,84	12,47
i	6,63	6,40	6,34	6,40	6,74

v	Λ	Λ'
1,14	153,4	292,3
2,28	224,0	332
3,02	255	327
6,04	304	353
12,08	342	366
24,16	372	410
48,32	400	427
96,6	417	442
193,3	441	466
773,1	475	483
1546	500	494

NH_4. Für die Ammoniumzinkchloride sind mehrfach Formeln angegeben worden[578]), welche den Tatsachen nicht entsprechen. Es sind bei Zimmertemperatur nur zwei Salze existenzfähig, $(NH_4)_2ZnCl_4$ und $(NH_4)_3ZnCl_5$, beide wasserfrei, wie Meerburg[579]) auf Grund eingehender Studien über die Zusammensetzung koexistenter fester und flüssiger Phasen bei 0°, 20° und 30° nachgewiesen hat.

Es scheidet sich darnach aus der Lösung bei 30° zuerst NH_4Cl, mit steigendem $ZnCl_2$-Gehalte $(NH_4)_3ZnCl_5$, dann dies zusammen mit dem anderen Doppelsalze, dann $(NH_4)_2ZnCl_4$ mit $ZnCl_2$ zugleich, zuletzt nur $ZnCl_2$ ab.

Bei 20° ist die Reihenfolge dieselbe, nur ist die letzte Stufe $(NH_4)_2ZnCl_4 + ZnCl_2$.

Bei 0° geht in gleicher Folge die Reihe nur bis NH_4ZnCl_4 allein, ohne $ZnCl_2$.

$(NH_4)_2ZnCl_4$ wurde von Pierre[580]) aus der Mischung der Komponenten dargestellt. Es schmilzt bei 150° [580]), hat das spez. Gewicht 1,879 [581]) (1,72 bis 1,77 nach Bödeker[582]), 1,77 nach Romanis[583])) und kristallisiert nach Rammelsberg[584]) und Marignac[585]) im rhombischen System.

$(NH_4)_3ZnCl_5$ entdeckte Marignac[585]) nach einem Verfahren, das durch die Resultate Meerburgs heute sofort jedem vorgeschrieben ist: durch fraktionierte Kristallisation.

Cs und Rb. Aus $ZnCl_2$ und CsCl erhielt Godeffroy[586]) Cs_2ZnCl_4, ein in H_2O sehr leicht, in konzentrierter HCl wenig lösliches Salz. Dasselbe erhielten Wells und Campbell[587]), aus Lösungen, die mehr als 1 Zn auf 3 Cs enthielten, während monoklines Cs_3ZnCl_5 entstand, wenn Zn : Cs = 1 : 3 in der Lösung vorhanden war.

Rb_2ZnCl_4 ist auch von Godeffroy[586]) gefunden worden.

Mg, Ba, Sr, Ca. Aus gemeinschaftlicher Lösung der Einzelsalze kristallisieren $BaZnCl_4 \cdot 4H_2O$ und $MgZnCl_4 \cdot 6H_2O$ [588]), zwei sehr hygroskopische Salze, die der Entdecker mit bekannten Salzen nach der Zerfließlichkeit in folgende (willkürliche) Skala ordnet:

$CaCl_2$	anhydr.		1,00
$CaCl_2$	krist.	hydrat.	0,52
$ZnCl_2$	"	"	1,00
$BaZnCl_4$	"	"	0,40
$MgZnCl_4$	"	"	0,59
$MgCl_2$	"	"	0,42

Das spez. Gewicht von $BaZnCl_44H_2O$ beträgt 2,845.[588])

Bromide. NH_4. Nach Bödeker[589]) erhält man aus der Mischung von NH_4Br und $ZnBr_2$ große hygroskopische Kristalle von $(NH_4)_2ZnBr_4$, deren spez. Gewicht 2,625[589]) und deren Lösungswärme in H_2O bei 5° —1800 cal beträgt[590]), aus welcher Zahl die Bildungswärme

$$[ZnBr_2] + 2[NH_4Br] + H_2O = (NH_4)_2ZnBr_4 \cdot H_2O + 5860 \text{ cal}$$

für das von André[590]) angenommene Hydrat folgt.

Beim Versuche, dieses Salz darzustellen, bekamen Jones und Knight[591]) $(NH_4)_3ZnBr_5$, dessen molare elektrische Leitfähigkeit in rez. Ohm[592]) bei 25° für v Liter pro Mol Λ beträgt, während Λ' der Summe der Einzelleitfähigkeiten gleichkommt.

v	Λ	Λ'
1,623	298	389
3,246	391	464
6,492	445	500
12,98	489	535
25,97	529	573
64,92	559	600
129,8	589	631
259,7	609	650
519,4	636	662
1039	662	679
2597	694	697
5194	720	715

Cs u. Rb. Analog den Chloriden bilden sich Cs_3ZnBr_5 und Cs_2ZnBr_4.[593])

Jodide. Rammelsberg[594]) erhielt $KZnJ_3$, $Na_2ZnJ_4 \cdot 3H_2O$, das über H_2SO_4 verwittert, NH_4ZnJ_3, $(NH_4)_2ZnJ_4$, $BaZn_2J_6$.

Cs_3ZnJ_5 und Cs_2ZnJ_4 bilden sich nach Wells und Campbell[595]) analog den Chloriden.

Die Lösung von ZnJ_2 (1,005 Äquiv/Liter) in normalem KJ zeigt die elektromotorische Kraft 1,053 Volt gegen die Calomelnormalelektrode[596]), mit KNO_3 statt KJ 1,0514 Volt.

Zinkdoppelcyanide. K. Das von L. Gmelin entdeckte Kaliumzinkcyanid hat nach Rammelsberg[597]) die Zusammensetzung K_2ZnCy_4 und bildet reguläre Oktaeder[598]), deren spez. Wärme 0,100 beträgt.[599])

Die Lösungswärmen betragen[600])

$$ZnCy_2 \text{ in KCy verd.} = K_2ZnCy_4 \text{ aq.} + 8600 \text{ cal},$$
$$K_2ZnCy_4 \text{ in } H_2O = K_2ZnCy_4 \text{ aq.} —15100 \text{ cal},$$

mithin die Bildungswärme[600])

$$2[KCy] + [ZnCy_2] = K_2ZnCy_4 + 17900 \text{ cal}.$$

Die Lösungswärmen des K_2ZnCy_4 in Säuren sind gleichfalls gemessen worden.[600])

In H_2O löst sich K_2ZnCy_4 gut, auf 100 g H_2O sind in gesättigter Lösung bei 20° 11 g Salz enthalten (Sharwood[598])). Alkohol löst es wenig, die H_2O-Lösung neigt zur Übersättigung.

K_2ZnCy_4 ist ein ganz unzweifelhaftes Komplexsalz; daß es in Lösung, nicht in Gestalt der Einzelsalze resp. Ionen enthalten ist, folgt schon aus den Löslichkeitsverhältnissen.

ZnO löst sich gut in KCy, ebenso $ZnCy_2$. Ferner wird K_2ZnCy_4-Lösung durch $(NH_4)_2S$ nur unvollkommen[601]), vollständig nur durch K_2S oder Na_2S gefällt, ZnS dagegen löst sich in KCy.[602])

Es liegen jedoch auch quantitative Beweise vor. So bestimmte H. Euler[603]) aus der Messung von Konzentrationsketten die Komplexkonstante im Mittel zu

$$k = \frac{C_{Zn^{\cdot\cdot}} \cdot C^4_{Cy'}}{C_{ZnCy_4}} = 1{,}3 \cdot 10^{-17}.$$

Kunschert[228a]) konnte keine sicheren Messungen mit Zn-Elektroden in Kaliumzinkcyanidlösung erhalten und benutzte darum Ketten zweiter Art, die nach dem Schema Ag-Kaliumsilbercyanid mit resp. ohne Kaliumzinkcyanid-Ag, zusammengesetzt waren. Nach seiner Überlegung folgt aus einer Abhängigkeit der Spannung dieser Kette von der Zinksalzkonzentration, daß in einer 0,0487 molaren Lösung des K_2ZnCy_4 7 Proz. Salz in $KZnCy_3$ und KCy gespalten sind. Wenn auch dieses Ergebnis an sich qualitativ nichts Unwahrscheinliches hat, ist es doch quantitativ nicht ganz sicher, da eine Abhängigkeit auch möglich ist, wenn das K_2ZnCy_4 überhaupt nicht durch seine Cy-Ionen wirkt. Denn die Cy-Ionenkonzentration des Ag-Salzes wird auch, was Kunschert nicht berücksichtigt, von der in der Lösung vorhandenen Menge der K-Ionen abhängen. Zu einer quantitativen Entscheidung kann man leicht kommen, wenn man dem Silbersalze ein K-Salz beimischt, das keine Cy-Ionen abspaltet.

An analog mit Hg und Hg-Salz statt Ag und Ag-Salz aufgebauten Ketten fand Kunschert ähnliche Ergebnisse.

Aus Ketten erster Art berechnet Kunschert die Formel $\pi_1 = 1{,}287 - 0{,}029 \log \frac{C_{Zinkkomplexsalz}}{C^3_{Cy}}$ Volt resp. $\pi_2 = 1{,}320 - 0{,}029 \log \frac{C_{Zinkkomplexsalz}}{C^4_{Cy}}$ Volt für die Spannung gegen die Normalwasserstoffelektrode. Die Gleichgewichtskonstante ist $k = \frac{C_{ZnCy_3}}{C^3_{Cy} \cdot C_{Zn}} = 3{,}3 \cdot 10^{-17}$, daraus folgt die molare Bildungswärme des Komplexions 23300 cal.

E. Rieger[604]) untersuchte die Überführungsverhältnisse, ohne aber die Überführungszahl quantitativ berechnen zu können.

Die äquivalente elektrische Leitfähigkeit Λ bei 25° bestimmte Walden[605]) für v Liter pro Mol $^1/_2$ K_2ZnCy_4 in rez. Ohm zu

v	Λ	γ
32	125,3	0,88
64	129,3	0,90
128	132,9	0,93
256	136,0	0,95
512	138,3	0,97
1024	141,1	0,99

Extrapoliert man $\Lambda_0 = 143{,}0$, so wird $\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$, die Beweglichkeit für $^1/_2$ $ZnCy_4$ $v_{25^\circ} = 143{,}0 - 74{,}0 = 69{,}0$ und der Grenzwert der Überführungszahl $n_A = \frac{69{,}0}{143{,}0} = 0{,}48$. (Der Berechnung liegt das Dissoziationsschema $K_2ZnCy_4 \rightleftarrows 2\,K^{\cdot} + ZnCy_4''$ zugrunde.)

Das Ion $ZnCy_4''$ ist ziemlich schwach komplex und die Lösung des K_2ZnCy_4 zeigt darum infolge von Hydrolyse schwach alkalische Reaktion (Walden). Wegen der sehr geringen aktuellen und großen potentiellen $Zn^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration kann das Salz mit Vorteil zur elektrolytischen Zn-Abscheidung benutzt werden.

Na. $2NaZnCy_3 \cdot 5H_2O$ fand Rammelsberg[606]), und diese Zusammensetzung wurde neuerdings bestätigt durch Loebe[607]) und Sharwood.[608]) Das Salz wird aus der Lösung beider Komponenten in rhombischen Kristallen erhalten, die bei Erwärmen schmelzen, bei 200° wasserfrei werden und sich in H_2O und C_2H_2OH leicht lösen. Die Tendenz zur Komplexsalzbildung scheint also beim Na-Salze, da sie nur bis zur Bildung des Salzes mit 3 Cy führt, geringer zu sein als beim K-Salze.

Aus stark übersättigter Lösung bei tiefer Temperatur erhielt Loebe[607]) noch $NaZnCy_3 \cdot 8H_2O$, in regulären Kristallen.

Tl. Tl_2ZnCy_4 beschreibt Fronmüller[609]) als reguläre Kristalle, von denen 100 g H_2O bei 31° 29,6, bei 14° 15,2, bei 0° 8,7 lösen. Ein Li-Salz konnte Loebe[607]) nicht erhalten.

Ba. Farblose große Kristalle von $BaZnCy_4 \cdot 2H_2O$, die nicht luftbeständig sind, erhielt Weselsky.[610]) Nach Loebe[611]) entsteht dieses Salz aus $ZnCy_2$ und $BaCO_3$ mit wenig H_2O durch Einleiten von HCN. Es löst sich gut in H_2O und bildet mit CO_2 $BaCO_3$.

Sr. Loebe[611]) erhielt in langen dünnen Nadeln $Sr_2Zn_3Cy_{10} \cdot H_2O$, ein in H_2O und Alkohol gut lösliches Salz, das beständiger ist als $BaZnCy_4\,2H_2O$, jedoch mit CO_2 allmählich auch $SrCO_3$ gibt.

Ca. Ein äußerst leicht lösliches Salz erhielt Loebe[611]) als rhombische oder monokline Kristalle der Zusammensetzung $Ca_2Zn_2Cy_8 \cdot 7H_2O$. Dasselbe Salz wird aus seiner alkoholischen Lösung durch Äther gefällt.

Bei der „Zersetzung“ durch CO_2 handelt es sich jedenfalls um eine partielle Bildung von undissoziiertem HCy aus den $H^{\cdot}$-Ionen der Kohlensäure, wobei CO_3''-Ionen entstehen und zur Ausfällung der schwer löslichen Erdalkalicarbonate Anlaß geben. Beim Einleiten von CO_2 wird dessen Wirksamkeit vermutlich noch dadurch erhöht, daß es die flüchtige HCy fortspült, die sich dann immer wieder zur Neuherstellung des Gleichgewichts nachbilden muß.

Zinkdoppelrhodanide. K. Walden[612]) erhielt $K_2Zn(CNS)_4 \cdot 3H_2O$ in farblosen Nadeln, die sich in Alkohol lösen.

Cs, Ag. Aus den Salzen von Cs und Zn erhielt Wells[613]) $Cs_2Zn(CNS)_4 \cdot 2H_2O$ in farblosen Kristallen.

Verbindungen mit Cs und Ag sind wie folgt beschrieben[613]) worden.

$CsAgZn(CNS)_4 \cdot H_2O$, aus 11 g CsCNS + 43 g $Zn(CNS)_2$ + 1,25 AgCNS in 100 ccm.

$Cs_2AgZn(CNS)_5$ in weißen Nadeln aus 46 g CsCNS + 5,4 g $Zn(CNS)_2$ + 2,5 g AgCNS in 125 ccm.

$CsAg_3Zn_2(CNS)_8$ aus 138 g CsCNS + 21,5 $Zn(CNS)_2$ + AgCNS (gesättigt).

$CsAg_4Zn_2(CNS)_9$.

Der Nachweis, daß es sich nicht um Mischkristalle handelt, ist nicht sicher geführt.

Hg. Mit Hg bildet sich eine wohlcharakterisierte Doppelverbindung $HgZn(CNS)_4$[614]) von so geringer Löslichkeit, daß man Zn-Salze mit $Hg(CNS)_2$ fällen und den Rest des Rhodanids mit Ag scharf titrieren kann.[615])

Zinkdoppelsulfate, Sulfite, Selenate.

Beschrieben sind, abgesehen von komplizierteren Salzen,

	K	Na	NH_4	Mg
SO_4	$K_2Zn(SO_4)_2 6H_2O$ $K_2Zn_2(SO_4)_3$	$Na_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ $Na_2Zn(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	$(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$ZnMg(SO_4)_2 14H_2O$ $ZnMg_2(SO_4)_3 \cdot 21H_2O$
SO_3	$K_2Zn_3(SO_3)_4 7{,}5H_2O$	$Na_2Zn_3(SO_3)_4 \cdot 7{,}5H_2O$	$(NH_4)_2Zn(SO_3)_2$	—
				Rb
SeO_4	$K_2Zn(SeO_4)_2 6H_2O$ $K_2ZnSeO_4 \cdot 2H_2O$ $K_2ZnSO_4SeO_4 \cdot 6H_2O$	—	$(NH_4)_2Zn(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$Rb_2Zn(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$
SeO_3	—	—	—	—

	Fe	Ni	Mn	Cu
SO_4	$ZnFe(SO_4)_2 14H_2O$	$ZnNi(SO_4)_2 \cdot 13H_2O$	$ZnMn(SO_4)_2 10H_2O$ $ZnMn(SO_4)_2 14H2O$ dimorph.	Mischkristalle. Als Mineral $Zn_3Cu(SO_4)_4 28H_2O$
SO_3	—	—	—	—
	Cs	H		
SeO_4	$Cs_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	—		$CuZn_3(SO_4)_3SeO_4 28H_2O$
SeO_3	—	$H_2Zn(SeO_3)_2 2H_2O$ $H_6Zn(SeO_3)_4$	—	—

Zinkdoppelsulfate. H. Ein saures Sulfat $H_2Zn(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$ hat v. Kobell[615a]) gefunden. Es ist luftbeständig, kristallisiert monoklin mit a:b:c = 0,3606:1:1,4550, wenig in kaltem, gut in heißem H_2O löslich und verliert beim Erhitzen H_2SO_4 und H_2O. Die Doppelsulfate des Zn mit Alkalimetallen bieten eine für stöchiometrische Studien vorzüglich geeignete Reihe. Es mögen daher aus den speziellen Mitteilungen über die einzelnen Salze die Ergebnisse einiger Untersuchungen herausgehoben werden, welche gerade auf diesen Punkt gerichtet sind.[616])

Tutton beschäftigte sich mit der Kristallographie der Salze des K, Rb und Cs, die alle drei dem monoklinen System angehören.

Achsenverhältnisse und Winkel

	a :	b :	c	β
$K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	0,7413	1	0,5044	75° 12′
$Rb_2Zn(SO_4)_2\ 6H_2O$	0,7373	1	0,5011	74° 7′
$Cs_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	0,7274	1	0,4960	72° 59′
$(NH_4)_2Zn(SO_4)_2\ 6H_2O$	0,7375	1	0,5009[617])	
$(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	0,7352	1	0,4996	73° 16′[617])

Der mittlere Brechungsexponent für das Vakuum beträgt

K $$1{,}4690 + \frac{609571}{\lambda^2} - \frac{34447 \cdot 10^8}{\lambda^4} \ldots$$

Rb $$1{,}4742 + \frac{602511}{\lambda^2} - \frac{33236 \cdot 10^8}{\lambda^4}$$

Cs $$1{,}4914 + \frac{539594}{\lambda^2} - \frac{2103 \cdot 10^9}{\lambda^4}$$

Auch hier bleibt die Reihenfolge immer die gleiche, und dies Verhalten wiederholt sich bei den anderen gemessenen (resp. berechneten) Kristallkonstanten (optischen Achsen, topischen Achsen, Achsenwinkeln etc.). Die Refraktionsverhältnisse nach Tutton geben folgende Tabellen, in denen n die Brechungsexponenten für die Linien Li, Hα, Na, Tl, Hβ und Hγ nach den Achsen $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$ des optischen Geschwindigkeitsellipsoids, $\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{1}{d} = \mathfrak{n}$ die spezifische, $\mathfrak{m} = \mathfrak{n} . M$ die molare Refraktion bedeuten.

K

	$\mathfrak{a}$ Tutton	$\mathfrak{a}$ Perrot	$\mathfrak{b}$ Tutton	$\mathfrak{b}$ Perrot	$\mathfrak{c}$ Tutton	$\mathfrak{c}$ Perrot
Li	n = 1,4748	—	1,4805	—	1,4938	—
Hα	52	1,4749	09	1,4811	42	1,4940
Na	75	75	33	36	69	67
Tl	97	—	57	—	94	—
Hβ	1,4826	1,4826	89	88	1,5027	1,5024
Hγ	66	—	1,4929	—	67	—

Rb

	$\mathfrak{a}$ Tutton	$\mathfrak{a}$ Perrot	$\mathfrak{b}$ Tutton	$\mathfrak{b}$ Perrot	$\mathfrak{c}$ Tutton	$\mathfrak{c}$ Perrot
Li	n = 1,4807	—	1,4856	—	1,4949	—
Hα	11	1,4806	60	1,4859	51	1,4945

Rb

	a Tutton	a Perrot	b Tutton	b Perrot	c Tutton	c Perrot
Na	33	33	84	82	75	75
Tl	57	—	1,4908	—	1,5001	—
Hβ	86	83	38	1,4942	33	1,5030
Hγ	1,4929	—	80	—	38	—

Cs

	a Tutton	a Perrot	b Tutton	b Perrot	c Tutton	c Perrot
Li	n = 1,4994	—	1,5020	—	1,5064	—
Hα	98	1,4997	24	1,5025	68	1,5070
Na	1,5022	1,5020	48	49	93	95
Tl	47	—	73	—	1,5119	—
Hβ	79	80	1,5104	1,5107	52	1,5152
Hγ	1,5125	—	51	—	99	—

K

		a	b	c
n	Hα	0,1258	0,1271	0,1301
	Hγ	0,1283	0,1295	0,1328
m	Hα	55,72	56,29	57,61
	Hγ	56,86	57,48	58,84.
$n_{H\gamma} - n_{H\alpha}$		0,0025	0,0027	0,0027
$m_{H\gamma} - m_{H\alpha}$		1,14	1,19	1,23
$\frac{n-1}{d} \cdot M$	Hα	94,02	95,14	97,77

Rb

		a	b	c
n	Hα	0,1102	0,1112	0,1130
	Hγ	0,1125	0,1135	0,1154
m	Hα	59,02	59,53	60,48
	Hγ	60,25	60,78	61,79
$n_{H\gamma} - n_{H\alpha}$		0,0023	0,0023	0,0024
$m_{H\gamma} - m_{H\alpha}$		1,23	1,25	1,31
$\frac{n-1}{d} \cdot M$	Hα	99,77	100,78	102,67

Cs

		a	b	c
n	Hα	0,1026	0,1031	0,1038
	Hγ	0,1048	0,1053	0,1061
m	Hα	64,69	64,98	65,46
	Hγ	66,08	66,36	66,88
$n_{H\gamma} - n_{H\alpha}$		0,0022	0,0022	0,0023
$m_{H\gamma} - m_{H\alpha}$		1,39	1,38	1,42
$\frac{n-1}{d} \cdot M$	Hα	109,98	110,56	111,52

Perrot gibt folgende Übersicht über die drei Indices für α, β, γ für die Linien A B C etc. bei t⁰ und dem spez. Gewichte d_t.

		A	B	C	D	b	F	G	t⁰	d_t
$K_2Zn(SO_4)_2 6H_2O$	α	1,49204	1,49323	1,49402	1,49667	1,50038	1,50237	1,50728	15⁰	2,25
	β	1,47939	1,48025	1,48114	1,48360	1,48691	1,4880	1,49369		
	γ	1,47350	1,47439	1,47481	1,47749	1,48092	1,48256	1,48675		
$Rb_2Zn(SO_4)_2 . 6H_2O$	α	—	1,49417	1,49449	1,49755	1,50119	1,50301	1,50772		
	β	1,48446	1,48535	1,48591	1,48822	1,49191	1,49425	1,49930	20—25⁰	2,59
	γ	1,47950	1,48043	1,48061	1,48326	1,48644	1,48827	1,49191		
$Cs_2Zn(SO_4)_2 6H_2O$	α	1,50517	1,50614	1,50702	1,50954	1,51340	1,51545	1,52031		
	β	1,50078	1,50169	1,50255	1,50496	1,50869	1,51070	1,51487	20⁰	2,35
	γ	1,49845	1,49889	1,49966	1,50203	1,50589	1,50803	1,51263		
$(NH_4)_2Zn(SO_4)_2$- $6H_2O$	α	1,49568	1,49623	1,49715	1,49958	1,50350	1,50560	1,51035		
	β	1,48885	1,48974	1,49040	1,49342	1,49722	1,49930	1,50411	18⁰	1,93
	γ	1,48537	1,48578	1,48616	1,48897	1,49265	1,49460	1,49874		
$Tl_2Zn(SO_4)_2 . 6H_2O$	α	1,60896	1,61083	1,61210	1,61711	1,62498	1,62909	—		
	β	1,60177	1,60315	1,60458	1,60941	1,61678	1,62040	—	18⁰	3,7
	γ	1,58624	1,58769	1,58950	1,59341	1,59999	1,60374	1,6125		

K. Das Kaliumzinksulfat, $K_2Zn(SO_4)_2 6H_2O$, wurde von Graham[619]) entdeckt. Seine kristallographischen Daten enthält die obige Tabelle. — Das spez. Gewicht beträgt $d_{4^0}^{20^0} = 2{,}2413$ im kristallisierten[620]), 2,946 im geschmolzenen Zustande (Anhydrid[621])), der kubische Ausdehnungskoeffizient zwischen 0⁰ und 100⁰ $8{,}24 . 10^{-8}$ (Joule und Playfair[620]), vgl. auch Tutton[620])), die spez. Wärme 0,270 nach Kopp.[622])

Das Salz verliert sein Kristallwasser nach Pierre[619]) bei 180⁰, nach Graham[619]) bei 120⁰, und über H_2SO_4 im Vakuum bei 25⁰ 5 aq.

Mallet[623]) erhielt $K_2Zn_2(SO_4)_3$ ein Salz, das an der Luft $13 H_2O$ aufnimmt.

Die Löslichkeit des $K_2Zn(SO_4)_2$ in H_2O, die nach Pierre[619]) stark mit der Temperatur steigt, ist nicht sehr genau bestimmt, die folgenden Daten nach Tobler[624]) bedeuten die bei t⁰ in 100 g H_2O gelösten Gramme a des wasserfreien Salzes.

t	0	10	15	25	36	45	50	58	65	70
a	12,6	18,7	22,5	28,8	39,9	51,2	54,0	67,6	81,3	87,9

Nach Locke[624a]) löste sich bei 25⁰ 131,9 g $K_2Zn(SO_4)_2$ in 1 l H_2O.

Die Gefrierdepression bestimmte Raoult[625]), doch dürfte sein Resultat, das die normale Depression ergibt, bedeutend fehlerhaft sein. Die kryohydratische Temperatur liegt bei —1,0⁰ und dem Gehalte von 0,887 g $K_2Zn(SO_4)_2$ in 1 g Lösung.[626])

Auch die elektrische Leitfähigkeit ist kaum untersucht. Wenn p Gramm $K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ in 100 g Lösung vorhanden sind, so beträgt die spez. Leitfähigkeit bei 18⁰ l in rez. Ohm und das spez. Gewicht d_{18}[627]), und daraus folgt die Anzahl c Mol K_2ZnSO_4 pro Liter und die molare Leitfähigkeit Λ, während der Summe der Komponenten Λ^1 entspricht.

p	d_{18}	l	c	Λ	Λ^1	$\frac{\Lambda}{\Lambda}^1$
13,0	1,0872	$543 \cdot 10^{-4}$	0,318	$167{,}5 \cdot 10^{-3}$	$239 \cdot 10^{-3}$	0,700
9,1	1,0613	$411 \cdot 10^{-8}$	0,222	$185{,}1 \cdot 10^{-3}$	$255 \cdot 10^{-3}$	0,726

Der Temperaturkoeffizient ist 0,022.

Die molare Refraktion ist $R = (n-1)\frac{M}{d}$ für die Strahlen Hα, D und Hβ bei Lösungen von a g $K_2Zn(SO_4)_2$ in 100 g Lösung.[628])

a	Hα	D	Hβ
11,94	95,77	95,94	98,08
8,41	95,95	96,03	98,01

Oberflächenspannung. Die scheinbare (a^2) und wahre (α) Kohäsion einer Lösung von c Gramm $K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ in 100 ccm und dem spez. Gewicht d_{15} beträgt[629]) bei 15°

c	d_{15}	a^2	α
10	1,0678	14,012	7,481

Lösungswärme. Wenn 1 Mol Salz in 600 Mol H_2O gelöst wird, so entwickeln sich bei 18° w cal.

		w	w¹	Diff. w¹
$K_2Zn(SO_4)_2$		+ 7909	—	
„	H_2O	+ 4055	3854	3854
„	$2H_2O$	+ 446	7463	3609
„	$3H_2O$	— 263	10543	3080
„	$4H_2O$	— 5010	12910	2376
„	$5H_2O$	— 9176	17085	4166
„	$6H_2O$	— 11900	19809	2724

so daß w′ der Reaktion $[K_2Zn(SO_4)_2] + x[H_2O] = [K_2Zn(SO_4)_2 \cdot xH_2O]$ entspricht.[630])

Die Bildungswärmen sind[630]) bei 18°

$$ZnSO_4 + K_2SO_4 = K_2Zn(SO_4)_2 + 4145 \text{ cal}$$

$$ZnSO_4 + K_2SO_4 + 6H_2O = K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O + 23950 \text{ cal.}$$

Na. Das Natriumsalz, $Na_2Zn(SO_4)_2 4H_2O$, erhielt Graham[631]) aus $ZnSO_4$ und $NaHSO_4$, während das neutrale Na-Salz nicht dargestellt werden konnte. Dies gelang jedoch Bucholz.[632]) Dagegen kristallisiert $Na_2Zn(SO_4)_2 6H_2O$ aus äquivalenten Lösungen von $ZnSO_4$ und NaCl oberhalb 10°, bei 0° aber Na_2SO_4.[633]) Unter seiner Lösung kann es bei — 18° nicht gesehen werden, weil die Brechungsindices gleich sind.[634])

NH_4. Das Ammonsalz, $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 6H_2O$, ist dem K-Salz nahe verwandt. Es kann aus den Einzelsalzen erhalten werden und wurde so von Pierre[619]) und anderen dargestellt, nach Tröger und Ewers[635a]) und André[635b]) kristallisiert es aber auch aus einer Lösung von $Zn(OH)_2$ in wässrigem $(NH_4)_2SO_4$. Das Salz hat $6H_2O$, nur Pierre schreibt ihm wie dem K-Salze 7 zu.

Sein spezifisches Gewicht beträgt 1,910 nach Schiff[620]), 1,922 nach Schröder[621]), das des Anhydrids fand Schröder[621]) zu 2,29.

Die Löslichkeit des $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2$ beträgt (vergl. K-Salz) nach Tobler[624]):

t°	0	10	13	15	20	30	45	60	75	85
a	7,3	8,8	10,0	12,5	12,6	16,5	21,7	29,7	37,8	46,2.

1 l H_2O löst bei 25° 140,8 g $(WH_4)_2Zn(SO_4)_2$ (Locke[624a])).

In Lösung zeigt es sich als echtes Doppelsalz von geringem Komplexgrade; denn seine Gefrierdepression[636] beträgt für β Mol $(NH_4)_2\ Zn(SO_4)_2$ in 1000 g H_2O Δ^0

β	Δ	$\Delta/1{,}85^0$	i
0,196	1,092	0,59	3,0
0,0991	0,61	0,33	3,33
0,0439	0,307	0,166	3,8
(0,0)	—	—	(5)

Die daraus zu berechnenden i-Werte zeigen deutliche Annäherung mit der Verdünnung an den für 5 Ionen charakteristischen Wert i = 5 und übersteigen schon in höheren Konzentrationen den i-Wert 1 = 3, der dem rein komplexen Salz zukäme, in dem pro Mol nur ein Anion $Zn(SO_4)_2''$ sein würde.

Die Refraktion der Lösung wurde von Gladstone und Hibbert wie beim K-Salze bestimmt.

a	H_α	D	H_β
11,86	102,47	103,10	104,23
6,13	102,26	103,46	104,23.

Das Ammonzinksulfat hat in der Praxis der Galvanostegie Anwendung gefunden, da sich aus seiner Lösung Zn besser als aus der des $ZnSO_4$ abscheidet.

Für die Doppelsalze des Rb, Cs und Tl hat Locke[624a] die Löslichkeit bestimmt (vgl. K Salz). Er fand für Rb 101, für Cs 386,3, für Tl 86.

Diejenigen Zinkdoppelsulfate, welche hier noch Erwähnung finden müssen, gehören, da Ba, Ca, Sr ausscheiden, zur Gruppe der gemischten Vitriole und enthalten außer Zn noch Mg, Fe, Ni, Co, Mn, Be, denen sich noch, etwas außer der Reihe stehend, Cu anschließt.

Infolge ihrer hochgradigen Isomorphie sind die echten Vitriole sehr gut miteinander mischbar und es existieren daher zahlreiche Angaben über Mischkristalle von bestimmten rationalen Molarverhältnissen, die nicht immer ganz einwandfrei dastehen.

Mg. Von Magnesiumdoppelsalzen sind viele[637] angegeben worden, doch dürfen als Individuen nach einer Untersuchung von Hollmann[638] nur $ZnMg(SO_4)_2 \cdot 14\,H_2O$ mit dem spez. Gewicht[639] 1,817 und $ZnMg_2(SO_4)_3 \cdot 21\,H_2O$ gelten, während die anderen Gemische sind. Die Dampfdrucke bei 20° betragen für a Molarprozent Zn, welche in den Kristallen vorhanden sind, p mm Hg[640]

a	0,0	9,9	18,4	28,0	34,0	36,5	45,5
p	8,0	7,8	7,7	8,2	8,7	8,3	8,7
a	51,2	56,0	68,3	76,4	88,8	10,0	
p	9,8	9,6	9,4	9,5	9,9	10,5	

Die ausgezeichnete Mischbarkeit der Sulfate des Zn und Mg zeigt sich deutlich an der folgenden Tabelle, welche unter b die Molarprozente Mg-Salz, unter A den gemessenen, unter A' den nach der Mischungsregel berechneten äußeren Winkel der optischen Achsen enthält.[641]

a	100	80,8	75,5	42,75	40,95	29,8	0
A	78° 18'	76° 55' 30"	76° 36'	74° 15'	74° 9'	73° 16'	70° 57'
A'	—	76° 58'	76° 37'	74° 16'	74° 8' 40"	73° 17' 20"	—

Die kryohydratische Temperatur der Lösungen hängt natürlich wegen der Isomorphie der Salze von der Zusammensetzung der Flüssigkeit und der

festen Phase ab. So liegt diese Temperatur nach Bruni[642]) bei einem Gehalte der flüssigen Phase von a Molarprozent $MgSO_4$ bei

a	100	69,5	58,8	37,5	19,6	0
t⁰	—5,2	—5,5	—5,5	—6,0	—6,2	—6,4.

Die bezüglich $ZnMg(SO_4)_2 \cdot 14 H_2O$ bei 18⁰—20⁰ gesättigte Lösung enthält 35,36 g Gesamtsalz in 100 g.[643])

Fe. Auch hier liegen mannigfache Untersuchungen vor.[643a]) Grailich[644]) gibt für $ZnFe(SO_4)_2 14 H_2O$ die Achsenverhältnisse

$$1{,}1711 : 1 : 1{,}5339, \ \beta = 103^0 55'$$

an. Die Isomorphie ist weniger vollkommen als bei Mg, und die Mischungsreihe zeigt eine Lücke, es fehlt das Gebiet von 25,11 bis 10,87 Molarprozent Fe-Salz.[645])

Die Kristalle von 0 bis 10,87 % Fe gehören nach Retgers[645]) zum rhombischen System.

Lösungswärmen dieser Gemische bestimmte Sommerfeldt.[646])

Co. Am Cobaltzinksulfat wurde die Beobachtung gemacht, daß es im magnetischen Felde in der Richtung der Kraftlinien kristallisiert.[647])

Ni. Das Salz $NiZn(SO_4)_2 \cdot 13 H_2O$ erhielt Pierre[648]), Lecocq de Boisbaudran[649]) erhielt verschiedene Salze: ein triklines mit 12 (I), ein triklines mit 14 (II), ein quadratisches mit 12 (III) und ein rhombisches mit 14 H_2O (IV), sehr leicht entsteht das zweite. Alle diese kristallisierten aus äquivalenten Gemischen der Komponenten. Eine Lösung von 1 Ni auf 2,5 Zn gab bei 13⁰—15⁰ erst I, dann II, III, IV.

Mn. Ältere Untersuchungen[650]) haben nicht viel positive Ergebnisse geschaffen. Hollmann[651]) erhielt 3 Salze; ein triklines $ZnMn(SO_4)_2 . 10 H_2O$ (I), ein monoklines $ZnMn(SO_4)_2 \cdot 14 H_2O$ (II) und ein rhombisches $ZnMn(SO_4)_2 \cdot 14 H_2O$ (III), deren Dampfdrucke bei 20⁰ für a Molarprozent Zn p mm Hg betrugen

I		II		III	
a	p	a	p	a	p
0,0	13,4	29,8	12,7	76,0	10,3
4,2	13,1	32,8	12,4	83,7	10,2
9,6	12,6	41,7	11,9	89,4	10,2
		53,5	11,6	94,8	10,3
		63,6	11,3	98,1	10,4
				100,0	10,5

Nach Klatzo[651a]) existiert ein monoklines Berylliumdoppelsalz.

Cu. Da die Mischkristalle von Zn- und Cu-Sulfat neuerdings ausführlich studiert worden sind, so braucht die ältere Literatur[652]) nicht ausführlich mitgeteilt zu werden.

Die Kupferzinksulfate bilden eine isopolymorphe Reihe dreier Typen, die man ableiten kann von dem triklinen $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ und dem monoklinen, sowie dem rhombischen $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$. Die Reihe der Mischkristalle zeigt zwei Lücken, und es können je nach der Konzentration der Lösung Kristalle mit a Molarprozent Cu erhalten werden.[653])

I. Farblose rhombische Kristalle mit 2 mal 7 H_2O mit $a = 0$ bis $a = 2{,}32$.

II. Blaßblaue monokline Kristalle mit $16{,}65 < a < 34{,}41$.

III. Blaue trikline Kristalle mit $92{,}02 < a < 100$

oder, nach Stortenbeker[654]), in gleicher Folge:

$$0 < a \leq 1{,}97$$
$$14{,}9 \leq a \leq 31{,}9$$
$$82{,}8 \leq a \leq 100.$$

Foote[655]) erhielt bei t^0 folgende mit der Lösung koexistierende feste Phasen (a gibt wieder die Molarprozente Cu der Mischkristalle, „bis" deutet die Differenz bei verschiedenen gleichen Versuchen an):

$t = 12^0$

Triklines 5 Hydrat (a = 86,7 bis 89,5) und monoklines 7 Hydrat (a = 38,6).
Monoklines 7 Hydrat (a = 15,9 bis 19,7) und rhombisches 7 Hydrat (a = 2,7 bis 3,8).

$t = 25^0$

Triklines 5 Hydrat (a = 76,0 bis 81,7) und monoklines 7 Hydrat (a = 27,1 bis 29,7).
Monoklines 7 Hydrat (a = 12,3 bis 14,5) und rhombisches 7 Hydrat (a = 2,5).

$t = 35^0$

Triklines 5 Hydrat (a = 67,5 bis 68,9) und monoklines 7 Hydrat (a = 24,6 bis 25,9).
Monoklines 7 Hydrat (a = 10,5 bis 13,4) und rhombisches 7 Hydrat (a = 2,0 bis 2,7).

$t = 40^0$

Triklines 5 Hydrat (a = 58,7) und monoklines 7 Hydrat (a = 23,3 bis 26,5).
Monoklines 7 Hydrat (a = 14,2 bis 15,3) und 6 Hydrat (a = 3,8).

$t = 45^0$

Triklines 5 Hydrat (a = 45,1 bis 52,1) und 6 Hydrat (a = 4,5 bis 6,0).

Die mit diesen festen Phasen koexistenten Lösungen enthielten auf 100 Mol H_2O a-Mol $CuSO_4$ und b-Mol $ZnSO_4$

t^0	a 5 Hydrat +	b monokl. 7 Hydrat	t^0	a monokl. +	b rhomb. 7 Hydrat
12	1,424	3,695	12	0,570	4,997
25	1,339	4,796	25	0,641	5,927
35	1,297	5,903	35	0,613	6,947
40	1,237	6,614			
	5 Hydrat +	6 Hydrat		monokl. 7 +	6 Hydrat
45	1,227	7,105	40	0,887	7,113

Die Dampfdrucke der festen Gemische bei 20⁰ maß Hollmann[656]) (a = % Cu)

I, 5 Hydrat a	p	II, monokl. 7 Hydrat a	p	III, rhomb. 7 Hydrat a	p
0,0	5,8	64,7	9,4	97,8	9,8
2,8	4,8	74,6	9,3	100	10,5
11,6	3,8	85,3	—		

Die Lösungswärmen von Mischkristallen untersuchten Favre und Valson.[657])

Lefort[658]) schreibt einem Minerale der Gruben von Chessy die Formel $CuZn_3(SO_4)_4 \cdot 28H_2O$ zu.

Die Mischbarkeit des Zinksulfats mit anderen Sulfaten beschränkt sich nicht auf binäre Mischsalze. Man hat vielmehr eine Anzahl von gemischten Sulfaten beschrieben, die außer Zn noch mehr als ein Metall enthalten. Über

diese seien nachfolgend einige Angaben gemacht, jedoch mit dem Vorbehalte, daß die der Literatur entnommenen Formeln auf Grund gerade der Mischbarkeit nicht auf Treu und Glauben als Formeln chemischer Individuen angenommen zu werden brauchen. Die enge Isomorphiebeziehung aber, welche die bisher angeführten Untersuchungen klar hervortreten ließen, wird durch die Existenz dieser komplizierten Gemische nur noch sicherer stabiliert, und sie zeigt sich auch darin, daß ganz verschiedene Mischkristalle, wie $Zn(NH_4)_2SO_4$-Hydrat und $NiK_2(SO_4)_2$-Hydrat, einander überwachsen können.[659])

Es fand zum Beispiel Étard[660]) Kristalle von $H_2ZnFe(SO_4)_3 \cdot xH_2O$, $H_2ZnNi(SO_4)_3 \cdot xH_2O$, $H_2ZnCu(SO_4)_3 \cdot xH_2O$; ferner Weltzien[661]) $(NH_4)_8Zn_3Cu(SO_4)_8 \cdot 24\,H_2O$ und Vohl[662]) $(NH_4)_4ZnCu(SO_4)_4 \cdot 12\,H_2O$. Vohl[662]) beschrieb weiterhin

$K_4ZnCu(SO_4)_4 \cdot 12\,H_2O$,	$(NH_4)_4CoZn(SO_4)_4 \cdot 12\,H_2O$,
$K_4ZnCo(SO_4)_4 \cdot 12\,H_2O$,	$(NH_4)_4ZnNi(SO_4)_4 \cdot 12\,H_2O$,
$K_4ZnNi(SO_4)_4 \cdot 12\,H_2O$,	$(NH_4)_4ZnMn(SO_4)_4 \cdot 12\,H_2O$,
$K_4ZnMn(SO_4)_4 \cdot 12\,H_2O$,	$(NH_4)_4ZnMg(SO_4)_4 \cdot 12\,H_2O$,
$K_4ZnMg(SO_4)_4 \cdot 12\,H_2O$,	$(HN_4)_4ZnFe(SO_4)_4 \cdot 12\,H_2O$,
$K_4ZnFe(SO_4)_4 \cdot 12\,H_2O$,	

die die Farben der Komponenten zeigen, (Fe grün, Ni grün, Mn rosa, Co blau), endlich

$$K_6ZnMgCu(SO_4)_6 \cdot 18\,H_2O \text{ und } K_8ZnMgCoCu(SO_4)_8 \cdot 24\,H_2O.$$

Nach Fock[663]) sind $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2$ und $(NH_4)_2Cu(SO_4)_2$ miteinander vollkommen mischbar. Er fand bei 13^0—14^0 y_1 Molarprozent Cu-Salz, y_2 desgl. Zn-Salz in Lösung (oder c_1 Mol Cu und c_2 Mol Zn auf 100 Mol H_2O), in den Kristallen x_1 Molarprozent Cu, x_2 desgl. Zn (wobei $y_1 + y_2 = 100$ und $x_1 + x_2 = 100$ zu verstehen ist).

y_1	y_2	c_1	c_2	x_1	x_2
4,97	95,03	0,0422	0,8069	2,39	97,61
10,65	89,35	0,0666	0,5638	4,52	95,48
19,24	78,76	0,1218	0,5115	9,03	90,97
30,19	69,81	0,2130	0,4924	14,67	85,33
44,44	55,56	0,3216	0,4022	22,61	77,38
100,00	0	1,035	0	100	0

Zinkdoppelsulfite usw. Berglund[664]) erhielt $K_2Zn_3(SO_3)_4 \cdot 7{,}5\,H_2O$, $Na_2Zn_3(SO_3)_4 \cdot 7{,}5\,H_2O$ und $(NH_4)_2Zn(SO_3)_2$.

Aus konzentrierter Lösung von ZnJ_2 und $Na_2S_2O_3$ wird durch Fällung mit Alkohol ein Öl abgeschieden, das über H_2SO_4 zu einer hygroskopischen zähen Masse erstarrt, welche unter ZnS-Bildung zerfällt und der Formel $Na_6Zn_2(S_2O_3)_5 \cdot 10\,H_2O$ entsprechen soll.[665])

Klüß[666]) erhielt kleine monokline Kristalle von $Zn_2(NH_4)_{18}(S_2O_6)_{11} \cdot 16{,}5\,H_2O$ (?) und prismatische Kristalle von $Zn(NH_4)_{10}(S_2O_6) \cdot 9\,H_2O$. (Der Analysenfehler beträgt rund 1 Proz.)

Rosenheim und Davidsohn[667]) erhielten $K_2Zn(S_2O_3) \cdot H_2O$ und $(NH_4)_2Zn(S_2O_3)_2 \cdot H_2O$ in langen weißen Prismen.

Doppelsalze des von Bernthsen und von Nabl charakterisierten Zinkhydrosulfits, ZnS_2O_4, beschreibt Bazlen.[667a]) Das Zink zeigt in ihnen seine Ionenreaktionen, sie sind demnach höchstens schwach komplex.

Zinkdoppelselenate. Den Sulfaten des Zinks verhalten sich die Selenate ganz analog. Auch sie zeigen Isomorphiebeziehungen sehr regelmäßiger

Art und sind nicht nur untereinander, sondern sogar mit den Sulfaten mischbar, wie weiter unten zu behandeln. Diese Beziehungen sind so auffallend, daß sie mit zu dem ersten Material gehören, das Mitscherlich bei der Begründung der Isomorphielehre benutzte.

Zunächst seien Kristallmessungen von Tutton[668] u. a. angeführt, welche ganz wie die bei den Sulfaten erwähnten ausgeführt und tabelliert sind, so daß bezüglich der Bezeichnungen auf jenen Abschnitt verwiesen werden kann. Die Alkalisalze gehören sämtlich zum monoklinen System.

Achsen und Winkel (Tutton):

	a	b	c	β	d_4^{20}
$K_2Zn(SeO_4)_2 6H_2O$	0,7458	1	0,5073	75°48′	2,5537
$Rb_2Zn(SeO_4)_2 6H_2O$	0,7431	1	0,5019	74°44′	2,8604
$Cs_2Zn(SeO_4)_2 6H_2O$	0,7314	1	0,4971	73°49′	3,1153

Desgl. Topsoe und Christiansen[669]):

	a	b	c	β	d[670])
$K_2Zn(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$	0,7441	1	0,5075	75°46′	2,538
$(NH_4)_2Zn(SeO_4) \cdot 6H_2O$	0,7416	1	0,5062	73°49′	2,200

Die Übereinstimmung für das K-Salz läßt nichts zu wünschen übrig.

Mittlerer Brechungsindex (für Vakuum) nach Tutton:

$$\text{K} \quad 1{,}5010 + \frac{694100}{\lambda^2} - \frac{30057 \cdot 10^8}{\lambda^4}$$

$$\text{Rb} \quad 1{,}5067 + \frac{592314}{\lambda^2} - \frac{13976 \cdot 10^8}{\lambda^4}$$

$$\text{Cs} \quad 1{,}5187 + \frac{704232}{\lambda^2} - \frac{28776 \cdot 10^8}{\lambda^4}$$

$K_2Zn(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$[671])

	a	b	c
n H_α	0,1170	0,1181	0,1210
n H_γ	0,1199	0,1211	0,1242
m H_α	62,76	63,37	64,93
m H_γ	64,33	64,98	66,65
$n_{H\gamma} - n_{H\alpha}$	0,0029	0,0030	0,0032
$m_{H\gamma} - m_{H\alpha}$	1,57	1,61	1,72
$(n-1)\frac{d}{M} H_\alpha$	107,00	108,24	111,41

$Rb_2Zn(SeO_4)_2 6H_2O$

	a	b	c
n H_α	0,1051	0,1062	0,1080
n H_γ	0,1078	0,1089	0,1108
m H_α	66,13	66,77	67,92
m H_γ	67,80	68,47	69,70
$n_{H\gamma} - n_{H\alpha}$	0,0027	0,0027	0,0028
$m_{H\gamma} - m_{H\alpha}$	1,66	1,70	1,78
$(n-1)\frac{d}{M} H_\alpha$	112,90	114,20	116,53

$Cs_2Zn(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$

	a	b	c
n H_α	0,0991	0,0996	0,1004
n H_γ	0,1016	0,1022	0,1030
m H_α	71,73	72,14	72,69
m H_γ	73,58	73,98	74,58
$n_{H\gamma} - n_{H\alpha}$	0,0025	0,0026	0,0026
$m_{H\gamma} - m_{H\alpha}$	1,85	1,84	1,89
$(n-1)\frac{d}{M} H_\alpha$	123,06	123,89	125,03

Ein triklines Salz [672]) $K_2Zn(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$ hat $a:b:c = 0{,}7060:1:0{,}4335$, $\beta = 83^0 52'$.

Doppelt gemischt sind folgende Stoffe: $K_2Zn(SeO_4SO_4) \cdot 6H_2O$ [673]) und $CuZn_3SeO_4(SO_4)_3 \cdot 28H_2O$.[674]) Auch dieses Salz ist monoklin, scheint aber, dem H_2O-Gehalt nach zu schließen, zu den Vitriolen zu gehören. Es entsteht, wenn $ZnSO_4$ mit $CuSeO_4$ im Verhältnis 3:1 in Lösung vorhanden ist, als zweite Fraktion, zuerst kristallisiert Kupfersulfat.

Zinkdoppelselenite. Ein saures Zn-Selenit, $H_2Zn(SeO_3)_2 \cdot 2H_2O$, bildet trikline Kristalle, verliert sein H_2O bei 100⁰ und geht in neutrales Selenit über, wenn die H_2O-Lösung gekocht wird.[675])

$H_6Zn(SeO_3)_4$ fällt in leichtlöslichen luftbeständigen Kristallen aus hochkonzentrierter Lösung von $ZnSeO_3$ und H_2SeO_3 in der Kälte, oberhalb 40⁰ scheidet die Lösung (wie oben) $ZnSeO_3$ aus.[676])

Zinkdoppelnitrite. Ein Salz $K_2Zn(NO_2)_4 \cdot H_2O$ bildet gelbe hygroskopische Prismen, die in trocknem Zustand schon unter 100⁰ zerfallen und in Lösung Stickoxyd entwickeln. Durch H_2S wird Zn quantitativ gefällt.[677])

$K_3Zn(NO_2)_5 \cdot 3H_2O$ soll sich ähnlich verhalten.[678])

Zinkdoppelphosphate. K. ZnO gibt mit $K_4P_2O_7$ oder K_3PO_4 $KZnPO_4$, nach $2ZnO + K_4P_2O_7 = 2KZnPO_4 + K_2O$ oder $ZnO + K_3PO_4 = KZnPO_4 + K_2O$ als trikline, sehr lösliche Prismen, die von Alkalichlorid nicht angegriffen werden.[679]) Dasselbe Produkt entsteht durch Erhitzen von K_2SO_4 mit Zn-Phosphat oder Pyrophosphat.[680])

Na. Scheffer[681]) schmolz Phosphorsalz mit ZnO und erhielt dadurch $NaZnPO_4$. Aus Zn und Na_3PO_4 entsteht dasselbe Salz[679]), verwendet man $Na_4P_2O_7$, so resultieren kubische Kristalle von $Na_2Zn(PO_4)_2$.[679]) (?) $NaZnPO_4$ kristallisiert rhombisch.[679])

NH_4. Das Ammonsalz ist das wichtigste aller Zinkdoppelphosphate, weil es, wie schon erwähnt, infolge seiner Schwerlöslichkeit gleich dem Mg-Salze zur Abscheidung des Zn dienen und dann in $Zn_2P_2O_7$ übergeführt und gewogen werden kann. Andrerseits benutzt man seine Lösung aber auch, um das Zn elektrolytisch abzuscheiden.

NH_4ZnPO_4 fällt aus Zn-Lösungen, auch aus ammoniakalischer, durch $(NH_4)_2HPO_4$ (oder Na_2HPO_4)[682]), das Fällungsmittel muß im Überschusse zugefügt werden, weil sonst etwas $Zn_3(PO_4)_2$ mitfällt. Es ist bekannt als NH_4ZnPO_4 und als $NH_4ZnPO_4 \cdot H_2O$. Da es in $NH_4Cl + NH_4OH$ löslich ist, kann es von Ca und Mg getrennt werden.[683]) Die Analyse kann auch durch alkalimetrische Titration bewirkt werden, da die Reaktion $NH_4ZnPO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + (NH_4)H_2PO_4$, oder $PO_4''' + 2H^\cdot \longrightarrow H_2PO_4''$, quantitativ verläuft.[684])

P_2O_7. $K_2ZnP_2O_7$ bildet sich in der Hitze aus Zn und KPO_3, ist schmelzbar und säurelöslich.[685])

$Na_2ZnP_2O_7$ erhielt Wallroth[686]) aus der Schmelze von ZnO in Phosphorsalz. Eine ganze Reihe von nicht sicher individuellen Stoffen beschreibt Pahl[687]): $Na_6Zn(P_2O_7)_2 \cdot 12 H_2O$; $Na_8Zn_2(P_2O_7)_3$ mit 2,5, 3, 3,5, 8 H_2O, $Na_{16}Zn_{10}(P_2O_7)_9 \cdot 20 H_2O$; $Na_4Zn_8(P_2O_7)_5 \cdot 12 H_2O$.

AsO_4. $KZnAsO_4$ und $Na_2ZnAs_2O_7$ entstehen in prismatischen Kristallen aus ZnO und $KAsO_3$ resp. $NaAsO_3$, wenn noch KCl oder NaCl in der Lösung zugegen ist, sonst bildet sich in der Wärme $NaZnAsO_4$.[688])

Hinsichtlich des NH_4ZnAsO_4 walten fast dieselben Verhältnisse ob wie bei dem Phosphate. Man kann dieses Salz in Lösung (HCl) angeblich auch jodometrisch nach der Reaktion $As_2O_5 + 4J' + 4H^{\cdot} \longrightarrow As_2O_3 + 2J_2 + 2H_2O$ titrieren.[689])

Doppelformiate. $Ba_2Zn(HCOO)_6 \cdot 4H_2O$ bildet sich aus den Einzelsalzen und ist isomorph mit dem BaCu-Salze[690]), die ältere Angabe von Heußer[691]), welcher bedeutend weniger Ba fand, bestätigte sich nicht.

Organische Zinkdoppelsalze. Den Komplex und Doppelsalzen des Zn mit Metallsalzen schließen sich diejenigen an, welche mit organischen Salzen gebildet werden. Hauptsächlich sind es auch hier wieder die Haloide, wie $ZnCl_2$, welche zahlreiche Doppelverbindungen ergeben, ja für viele organische Stoffe ist das $ZnCl_2$ mit anderen Salzen, wie Goldchlorid u. a., ein Gruppenreagens geworden, dessen Hilfe entweder für die Analyse oder für präparative Zwecke in Anspruch genommen wird, das zweite darum, weil die Doppelsalze häufig besser kristallisieren als die Komponenten.

Es können hier nicht die zahllosen Verbindungen dieser Art alle aufgezählt werden, auch in diesem Falle handelt es sich meist um Stoffe, die N, P, O, S oder andere Elemente von fakultativer Mehrwertigkeit, also um „ungesättigte“ Stoffe. Die Verbindungsverhältnisse zeigen größtenteils ein Zn mit zwei organischen Radikalen kombiniert, doch kommen auch Fälle vor, wo mehr addiert wird, wie es z. B. bei den von Base[692]) entdeckten Toluidinen $(C_6H_4CH_3NH_3)_3ZnCl_5$ u. a.) der Fall ist. Die Kristallisation erfolgt teils mit, teils ohne H_2O.

Zinkadditionsverbindungen. Dem Charakter des Zinks als eines sehr additionsfähigen Stoffes entspricht es, daß nicht nur zahllose Salze mit komplexen Zn-Kationen bekannt sind, sondern sogar das Metall selbst Verbindungen bildet, die nicht den Charakter von Salzen haben. Es gehören hierher die vielen Stoffe, in denen Zn mit organischen Verbindungen gepaart ist und in denen es stets zweiwertig auftritt, wie das Zinkmethyl und seine Homologen. Von nicht kohlenstoffhaltigen Stoffen dieser Art sind in erster Linie die Stickstoffverbindungen zu nennen, doch kennt man auch andere Kombinationen.

Ganz allgemein scheinen diese Komplexe stärkere Ionen zu sein als Zn, und ihr Komplexgrad erreicht bisweilen ganz erhebliche Beträge. So versagen bei ihnen manche Reaktionen des Zn-Ions, und die Verbindung des ZnJ_2 mit Äthylendiamin $Zn(C_2H_4(NH_2)_2)_3J_2$ z. B. wird von CO_3'' nicht gefällt, durch KOH nur beim Kochen (vermutlich weil das Äthylendiamin zunächst verdampft), H_2S oder $(NH_4)_2S$ dagegen wirken fällend.[693])

Zinkammoniak (Amid). Aus ZnO und $NaNH_3$ entsteht nach Weyl[694]) ein sehr wenig beständiges Zinkammoniak $Zn(NH_3)_2$.

Stabiler ist das von Frankland[695]) entdeckte Amid $Zn(NH_2)_2$, welches aus ätherischer Lösung von $Zn(C_2H_5)_2$ durch NH_3 gefällt wird und noch

bei 200° sich nicht zersetzt, während es durch H_2O in $Zn(OH)_2$ und NH_3 gespalten wird.

Ein Imid ist nicht bekannt.

Von substituierten Ammoniaken und Aminen ist eine große Zahl mit Zn kombiniert worden.

Zinkammoniaksalze. Cl. Zinkammoniakchloride sind sehr häufig beschrieben worden und man kennt eine stattliche Zahl definierter Verbindungen dieser Gruppe, von 1, 2, 4, 5 und 6 NH_3 auf 1 Zn.

$ZnNH_3Cl_2$ war bereits Berzelius bekannt. Dehérain[696]) erhielt es aus $ZnCl_2$ und NH_3, Kwasnik[697]) und Kane[699]) durch Erhitzen von $Zn(NH_3)_2Cl_2$ als Destillationsprodukt. Es ist sehr hygroskopisch und im übrigen beständig, wie der Umstand beweist, daß sein Dampfdruck bei 216° nur 0,7 mm Hg beträgt.[698]) Es verträgt sogar Rotglut.[699])

Bedeutend besser ist $Zn(NH_3)_2Cl_2$ bekannt. Aus $ZnCl_2$ und NH_4OH erhielten es Kane[699]) und Thoms[700]), aus $ZnCl_2 + NH_3$ auf trocknem Wege Dehérain[696]), aus $Zn + NH_4Cl$-Lösung Ritthausen[701]), aus ZnO mit NH_4Cl-Lösung Bonnet[702]), Thoms[700]) und andre, aus $ZnCl_2$ durch Einleiten von NH_3 Kwasnik[697]) und André[703]), der verschiedene Hydrate höchst zweifelhafter Art annimmt. Es bildet sich im Leclanché-Elemente.[704]) Seine Kristallform ist rhombisch mit a : b : c = 0,9161 : 1 : 0,9508 (Marignac[705]), Jaeger[704])).

Auch dieses Salz ist sehr beständig, doch weniger als das erste. Es löst sich reichlich in Säuren, mit denen es in Doppelsalze übergeht. Sein Dampfdruck liegt schon bedeutend höher als der des $ZnNH_3Cl_2$ und beträgt bei 216° 43,6 mm Hg (Kuriloff[698])).

$Zn(NH_3)_4Cl_2$ dürfte zuerst von Kane[706]) erhalten worden sein. Auch dieses Salz kann aus $ZnCl_2$ und NH_4OH entstehen, nur bedarf es höherer Konzentrationen; später wurde es auch von André[707]) dargestellt. Es ist ebenfalls gut wasserlöslich und wird von viel H_2O zersetzt, sein Dampfdruck beweist aber, daß es unter gewöhnlichen Verhältnissen wohl kaum für sich existieren kann, denn er beträgt bei 78° 402,2 mm Hg (Kuriloff[698])). Isambert[708]) fand denn auch, daß es in $Zn(NH_3)_2Cl_2$ übergeht. Thoms[709]) erhielt aus $ZnCl_2$-Lösung und NH_3-Gas das Hydrat $Zn(NH_3)_4Cl_2H_2O$, dasselbe Salz bekam auch Base.[710])

$Zn(NH_3)_5Cl_2$. Diesen Stoff entdeckte Divers.[711]) Man löst, um ihn zu erhalten, $ZnCl_2$ in konzentriertem kalten NH_4OH, worauf große Oktaeder auskristallisieren. Auch kann man NH_3 durch die Lösung leiten (Thoms[709])). Es zerfließt an der Luft und verliert NH_3.

$Zn(NH_3)_6Cl_2$ wurde auf nassem Wege nicht mehr erhalten. Isambert[712]) erhielt es aus $ZnCl_2$ und NH_3.

Unter gewöhnlichen Verhältnissen ist es nicht stabil, denn sein Dampfdruck beträgt bei 78° 1634,7 mm Hg (Kuriloff[698])).

Zuletzt seien noch die Bildungswärmen nach Isambert[713]) mitgeteilt:

$$ZnCl_2 + 2NH_3 = Zn(NH_3)_2Cl_2 + 44160 \text{ cal}$$
$$Zn(NH_3)_2Cl_2 + 2NH_3 = Zn(NH_3)_4Cl_2 + 23800 \text{ „}$$
$$Zn(NH_3)_4Cl_2 + 2NH_3 = Zn(NH_3)_6Cl_2 + 37920 \text{ „}$$

Br. Hauptsächlich kennt man nur das Salz mit $2NH_3$. Aus konzentrierter $ZnBr_2$-Lösung erhielt Rammelsberg[714]) oktaedrische Kristalle von $Zn(NH_3)_2Br_2$, die von H_2O zu ZnO und NH_4OH zerlegt werden. (Aus dieser Beobachtung ist ein Einwand gegen die zahlreichen, insbesondere von

André und Tassilly [s. u.] angegebenen Ammoniakoxybromide herzuleiten. Stoffe, die auch nach den gegebenen Formeln sehr zweifelhaft erscheinen.) Nach André[715]) enthält das Salz Kristallwasser.

Außerdem hat André[715]) noch $Zn(NH_3)_5Br_2$ in der Weise erhalten, wie Divers das entsprechende Chlorid gewann; er bestimmte die Lösungswärme dieses Salzes in verdünnter HBr bei 5^0 zu 37500 cal, seine Bildungswärme aus $[ZnBr_2] + 5\{NH_3\}$ zu 82200 cal.

J. Hier sind nur das Tetra- und Pentasalz bekannt. Rammelsberg[716]) erhielt durch Lösen von ZnJ_2 in NH_4OH, Tassilly[717]) auf verschiedene Arten $Zn(NH_3)_4J_2$, ein rhombisches Salz von $a:b:c = 0{,}7922:1:0{,}5754$[718]), das von H_2O zu ZnO zerlegt wird.[716])

$Zn(NH_3)_5J_2$, aus ZnJ_2 und NH_3 erhalten[716]), wird ebenfalls von H_2O völlig zerlegt; andere Autoren nehmen die Formel $Zn(NH_3)_6J_2$ an.

Bildungswärme

$$[ZnJ_2] + 4\{NH_3\} = [Zn(NH_3)_4J_2] + 73900 \text{ cal.}$$[717])

Cy. $Zn(NH_3)_2Cy_2$ wurde aus gesättigter alkoholischer ZnJ_2-Lösung durch NH_3 gefällt.[719]) Es verliert an der Luft NH_3 und löst sich leicht in wässrigem und alkoholischem NH_3. Als Monohydrat erhielt es derselbe Autor aus wässrigem NH_3. Im NH_3-Strome verliert es H_2O, ohne mehr NH_3 aufzunehmen. Durch Säuren wird $ZnCy_2$ gefällt.[720]) Die Kristallform des Hydrats ist anscheinend monoklin oder triklin.[720]) Ein zweites Salz von der Formel $7ZnCy_2 2NH_3$ beschreibt Loebe.[720])

CNS. $Zn(NH_3)_2(CNS)_2$ entsteht nach Meitzendorff[721]) aus der Lösung von $Zn(CNS)_2$ in NH_4OH, nach Fleischer[722]) durch Lösen von ZnO in NH_4CNS. Es kristallisiert rhombisch.[721])

OH. Ein Oxysalz $Zn_2(OH)_4ClNH_4$ beschreibt Allan.[723])

NO_3. Durch Einleiten von NH_3 in $Zn(NO_3)_2$-Lösung, bis der Niederschlag wieder aufgenommen ist, entsteht nach André[724]) beim Kristallisieren $3Zn(NH_3)_4(NO_3)_2 2H_2O$, ein sehr leicht lösliches Salz, das von H_2O zerlegt wird. Die Formel kann aber in Anbetracht der geringen analytischen Genauigkeit auch $Zn(NH_3)_4 \cdot (NO_3)_2 \cdot H_2O$ lauten (z. B. ist das Verhältnis $Zn:NH_3 = 1:4{,}12$ statt $1:4$ gefunden worden).

BrO_3. Aus $Zn(BrO_3)_2$ und NH_4OH entstehen kleine Prismen von $Zn(NH_3)_2(BrO_3)_2 \cdot 3H_2O$, aus denen durch H_2O $Zn(OH)_2$ gebildet wird.[725])

JO_3. Aus $Zn(JO_3)_2$ und NH_4O entstehen weiße vierseitige Säulen[726]), deren Formel anscheinend $Zn(NH_3)_3(JO_3)_2$ ist, die jedoch auch ein Gemisch mit ZnO sein können (Analyse $Zn:NH_3 = 1:2{,}81$). Sie verlieren an der Luft NH_3 und werden durch H_2O zersetzt.

Ditte[727]) erhielt aus der ammoniakalischen Lösung des Zn-Jodats $Zn(NH_3)_2(JO_3)_2$ und $Zn(NH_3)_2(JO_3)_2 \cdot 2H_2O$ als „unlösliche" luftbeständige Prismen.

SO_4. Man hat Verbindungen des $ZnSO_4$ mit 2 und 4 NH_3 gefunden. Kane[728]) leitete NH_3 durch heiße, konzentrierte $ZnSO_4$-Lösung bis zur Wiederlösung des Niederschlags und erhielt daraus $Zn(NH_3)_2SO_4 \cdot H_2O$ (I), aus dem Filtrate noch $Zn(NH_3)_4SO_4 \cdot 4H_2O$ (II), das durch Erwärmen in I übergeht. Auch I ist nicht luftbeständig. Das Salz I fand auch G. Müller[729]), sowie André[730]), der es aber als Trihydrat bezeichnet.

Nach Isambert[731]) existiert auch $Zn(NH_3)_5SO_4$.

Festes $ZnSO_4$ absorbiert $5NH_3$.[732])

Die Verteilung[733]) von NH_3 zwischen $CHCl_3$ und $ZnSO_4$-Lösung regelt sich nach folgenden für 20^0 geltenden Zahlen.

Die Molarität von $ZnSO_4$ sei c, pro Volumeinheit seien g Gramm NH_3 in $CHCl_3$ und g' Gramm in H_2O vorhanden.

c = 0		c = 0,025	
$\frac{g'}{g} = 26,3$	g	g'	$\frac{g'}{g}$
	0,2021	6,205	30,7
	0,2591	7,722	28,8
	0,3165	9,232	29,2

c = 0,05			c = 0,1		
g	g'	$\frac{g'}{g}$	g	g'	$\frac{g'}{g}$
0,1714	6,213	36,2	0,1727	7,832	45,3
0,2260	7,684	34,0	0,2204	8,861	40,2
0,2679	8,610	32,2	0,2306	9,349	40,5
0,2868	9,357	32,6	0,2876	11,001	38,2
0,3230	10,100	31,2			
0,3455	10,883	31,5			

Diese Zahlen können nur durch Annahme der Existenz komplexer Ionen in der Salzlösung erklärt werden. Welche Formel den Komplexionen zukommt, ist zurzeit noch nicht festgestellt, man wird zunächst $Zn(NH_3)_2^{\cdot\cdot}$ vermuten[734]), oder mit Dawson und Mc Crae[753]) 3 bis 4 Mol gebundenes NH_3 annehmen.

SO_3 usw. $ZnSO_3$, in NH_4OH gelöst, gibt $ZnNH_3SO_3$, ein unbeständiges Produkt, das von H_2O in $ZnSO_3$ und NH_4OH zerlegt wird.[735])

Auf dieselbe Weise wurde $Zn(NH_3)_2S_2O_3$ [736]) und $Zn(NH_3)_4S_2O_6$ erhalten.[737])

SeO_3. Aus $ZnSeO_3$ und NH_4OH bildet sich $ZnNH_3SeO_3$ in bei 100° beständigen rhombischen Prismen.[738])

PO_4. Ein eigentümliches Salz entsteht nach Bette[739]) aus ammoniakalischer Lösung von $ZnCl_2$ und NH_4Cl durch $Na_4P_2O_7$. Seine Formel ist $(Zn_2P_2O_7)_3(NH_3)_4(H_2O)_9$ oder $(HZnPO_4)_3(NH_3)_2(H_2O)_3$, die chemische Individualität scheint sehr unsicher (Heintz).

CO_3, CS_3. Frisch gefälltes, daher eventuell etwas basisches $ZnCO_3$, in konzentrierter $(NH_4)_2CO_3$-Lösung gelöst, gab wasserlösliche, luftbeständige, anscheinend quadratische Kristalle von $ZnNH_3CO_3$, die durch viel H_2O in $ZnCO_3$ übergeführt werden.[740])

Aus ammoniakalischer Lösung von $ZnSO_4$ entstand durch CS_2-Zusatz $Zn(NH_3)_2 \cdot CS_3$ in lachsfarbenen Prismen.[741])

CH_3COO. Bei 100° getrocknetes $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ verliert $2H_2O$ und gibt mit trocknem NH_3 $ZnNH_3 \cdot (CH_3COO)_2 \cdot H_2O$.[742]) Auch Valerat und Lactat addieren NH_3, das erste 2, das zweite 3.

Borsäure. $Zn(NH_3)_4B_4O_7 6H_2O$ bildet gerade rhombische Prismen, die leicht verwittern und sich in NH_4OH und in Säuren lösen.[743]) Die mitgeteilte Analyse führt jedoch auf eine ganz andre Formel ($ZnO = 20,12$ Proz., $B_2O_3 = 35,07$ Proz., $NH_3 = 17,66$ Proz., $H_2O = 27,15$ Proz. ergibt $ZnO : B_2O_3 : NH_3 : H_2O = 0,247 : 0,200 : 1,04 : 1,50$ oder $Zn : B_2O_4 : NH_3 : H_2O = 0,198 : 0,246 : 1,04 : 1,50$. Es müssen also wohl auf ein Zn $5NH_3$ kommen).

Von den zahllosen Additionsverbindungen organischer Stoffe mit Zn-Salzen, insbesondere mit $ZnCl_2$, kann nur eine Übersicht gegeben werden. Auch hier beträgt das Verhältnis des addierten Stoffes zum Zn meist 2; die

vorhandenen Angaben beschränken sich in der großen Mehrzahl auf die notwendigsten Charakteristika, während Untersuchungen mit physikochemischen Methoden nur in geringem Umfange vorliegen. Die Stoffe lösen sich meistens gut oder merklich in organischen Medien, z. B. Alkohol, ebenso aber in verdünnten Säuren unter Bildung von Doppelsalzen.

Andere Additionsverbindungen. Von den Zn-Haloiden, insbesondere dem $ZnCl_2$ als gebräuchlichsten dieser Salze, kennt man viele Additionsverbindungen, die fast durchweg das Molarverhältnis $Zn : X = 1 : 2$ zeigen. Sie gehören allen Gruppen der organischen Chemie an, besonders zahlreich sind jedoch die stickstoffhaltigen Basen, Hydroxylamine, Aniline usw. und überhaupt diejenigen Stoffe, welche Elemente mit Supplementärvalenzen, wie O, S usw., enthalten. In H_2O lösen sie sich z. T. unter Bildung von ZnO.

So sind von $ZnCl_2$ Verbindungen mit Anilin, Toluidinen, Picolinen, Lutidinen, Chinolin, Hydrazin, Phenylhydrazin, Hydroxylamin, Strychnin usw. bekannt.[744]) Sie gehören alle zu dem erwähnten Typus 1 : 2, desgleichen[745]) die Verbindung $Zn(JCl_3)_2Cl_2 \cdot 8H_2O$.

Einen Stoff $Zn(NOCl) \cdot Cl_2$, also vom Typus 1 : 1, beschreibt Sudborough[746]), nach Stoehr[747]) addiert $ZnCl_2$ Pyrazin ebenfalls 1 : 1.

Daß ZnJ_2 SO_2 addieren kann, fand Schönbein.[747a])

Für die Bromide gilt im ganzen das gleiche wie für die Chloride, doch scheinen hier die höheren Verbindungsstufen häufiger aufzutreten. Z. B. beschreibt Werner[748]) $Zn(C_2H_4(NH_2)_2)_3Br_2$, Moitessier[749]) ein gemischtes Salz $Zn_3(C_6H_5NH_2)_5(C_6H_5N_2H_3)_2 \cdot Br_6$.

Dies gilt in noch höherem Grade von den Jodsalzen. Moitessier[749]) führt z. B. an $Zn(C_6H_5NH_2)(C_6H_5N_2H_3)_2J_2$, $Zn(\alpha C_{10}H_7NH_2)(C_6H_5N_2H_3)_2J_2$ und $Zn(\beta C_{10}H_7NH_2)_2(C_6H_5N_2H_3)_4J_2$.

Von anderen Salzen seien nur Nitrat, Sulfat, Sulfit, Carbonat, Acetat, Hypophosphit, Oxalat erwähnt.

Außer dem Verhältnis 1 : 2 kommen beim Nitrat auch höhere Stufen vor, z. B. $Zn(C_6H_5N_2H_3)_3 \cdot (NO_3)_2$ [750]), die anderen gehören auch meist zum Typus 1 : 2.[751])

Untersuchungen physikochemischer Art sind recht spärlich zu finden. Tombeck[752]) maß einige Dampfdrucke, welche aus folgenden Tabellen zu ersehen sind ($p = mm$ Hg bei t^0).

Anilin über $Zn(C_6H_5NH_2)_2J_2$

t^0	p
5	2,5
20	12,5
47	67,5
63	147,5
75	245,0
83	340,0
91	475,0
100	645,0
111	887,5

Schmilzt bei 271^0 unter ca. 5 Atmosphären Druck.

o-Toluidin über $Zn(oC_6H_4CH_3NH_2)_2 \cdot Br_2$

t^0	p
15	5,0
43	27,5
61	65,0
80	165,0
88	225,0
95	277,5
100	340,0
105	382,5
112	483,5
120	592,5
128	722,5
135	840,0

Schmilzt bei 219^0 unter ca. 3,5 Atmosphären Druck.

Werner[753][754]) bestimmte folgende Zahlen für Siedeerhöhungen.

In Piperidin ($E = 2,84$ für 1 Mol pro 1000 g Pip.):

g $ZnCl_2$	g Pip.	Δ^0	Molargew. des $ZnCl_2$
0,1408	14,42	0,205	135,4
0,1875	13,12	0,275	147,7
0,3381	13,12	0,435	168,4

In Pyridin ($E = 3,01$ für 1 Mol pro 1000 g Pyr.):

g $ZnCl_2$	g Pyr.	Δ^0	Molargew. des $ZnCl_2$
0,1595	16,63	0,230	125,1
0,2220	13,43	0,380	130,6
0,2615	16,63	0,365	129,2
0,3228	13,43	0,540	133,6
0,3512	16,63	0,500	126,7
0,4316	13,43	0,703	137,2
0,5010	16,63	0,715	126,4

g $ZnBr_2$	g Pyr.	Δ^0	Molargew. des $ZnBr_2$
0,1615	18,65	0,122	213,0
0,3161	18,65	0,245	207,8
0,3487	18,65	0,270	207,8
0,4107	18,65	0,317	208,4
0,5703	18,65	0,440	208,5

In Methylsulfid ($E = 1,85$ für 1 Mol pro kg Methylsulfid):

g $ZnCl_2$	g Methylsulfid	Δ^0	Molargew. des $ZnCl_2$
0,1530	17,85	0,125	126
0,3885	17,85	0,315	127
0,5145	17,85	0,407	131
0,6080	17,85	0,487	129
0,7430	17,85	0,592	130

g $ZnBr_2$	g Methylsulfid	Δ^0	Molargew. des $ZnBr_2$
0,139	15,02	0,07	245
0,345	15,02	0,195	218
0,458	15,02	0,254	222
0,617	15,02	0,359	211

g ZnJ_2	g Methylsulfid	Δ^0	Molargew. des ZnJ_2
0,268	16,81	0,095	310
0,704	16,81	0,245	316
1,002	16,81	0,353	312
1,186	16,81	0,413	316

Außer in Piperidin zeigen also die drei Salze normales Molargewicht. Für wässrige Lösung ergaben sich folgende Resultate.[754])

Gefrierdepressionen. m — g Salz, L = g Wasser.

1. Zn (Triäthylendiamin)$_3$ SO_4 (Molargew. 341,0):

m	L	Δ	i
0,1289	28,9	0,048	2,0
0,2466	28,9	0,093	2,0
0,3667	28,9	0,138	2,0
0,0981	29,9	0,035	2,0
0,1686	29,9	0,060	2,0
0,2767	29,9	0,100	2,0

2. Zn (Triäthylendiamin)$_3$ $(NO_3)_2$ (Molargew. 369,0):

m	L	Δ	i
0,0973	34,8	0,045	3,2
0,2100	34,8	0,095	3,1
0,0884	28,0	0,050	3,2
0,2073	28,0	6,115	3,1
0,3482	28,0	0,190	3,0

3. Zn (Triäthylendiamin)$_3$ Cl_2 (Molargew. 315,9):

m	L	Δ	i
0,1071	26,4	0,075	3,1
0,1760	26,4	0,120	3,1
0,2176	26,4	0,145	3,0
0,0984	25,6	0,075	3,5 (?)
0,1941	25,6	0,140	3,1

4. Zn (Triäthylendiamin)$_3$ Br_2 (Molargew. 405,0):

m	L	Δ	i
0,0752	27,6	0,040	3,2
0,1466	27,6	0,075	3,1
0,0856	29,1	0,040	3,0
0,1811	29,1	0,085	3,0

Das Sulfat zeigt darnach zwei Ionen in Lösung, die anderen Salze 3. Die molare Leitfähigkeit des Nitrats für *v* Liter pro Mol beträgt (Temperatur? Einheiten?)

v	Λ	*v*	Λ
125	186,8	125	187,3
250	192,5	250	195,0
500	209,2	500	202,7
1000	213,0		
2000	226,0		

Kahlenberg[755]) maß elektromotorische Kräfte (π_1 Total, π_2 erste Hälfte der Kette, Konzentration meist 0,1, K = Kalomelnormalelektrode):

	π_1	π_2
Zn ⟶ $ZnCl_2$ in Pyridin ⟶ K	+0,832	+0,272
Zn ⟶ $ZnCl_2$ in H_2O ⟶ $ZnCl_2$ in Pyridin — Zn	+0,247	+0,546
Zn ⟶ $Zn(NO_3)_2$ in Pyridin ⟶ $ZnCl_2$ in H_2O ⟶ Zn	+0,026	+0,496

	π_1	π_2
Zn ⟶ $ZnCl_2$ in Pyridin ⟶ K	+1,079	+0,519
Zn ⟶ $Zn(NO_3)_2$ in Pyridin ⟶ $ZnCl_2$ in Pyridin—Zn	+0,234	+0,506(?)
Zn ⟶ $Zn(NO_3)_2$ in Pyridin ⟶ Pyridin ⟶ Ag	+1,087	+0,514
Zn ⟶ $ZnCl_2$ in Anilin (gesätt.) ⟶ $ZnCl_2$ in Pyridin—Zn	+0,111	+0,383
Zn ⟶ $Zn(NO_3)_2$ in Anilin (gesätt.) ⟶ Anilin ⟶ Ag	+0,916	+0,174
Zn ⟶ $ZnCl_2$ in Chinolin ⟶ K	+0,494	−0,066
Zn ⟶ $ZnCl_2$ in Chinolin ⟶ $ZnCl_2$ in H_2O ⟶ Zn	+0,598	—0,076(?)
Zn ⟶ $ZnCl_2$ in Alkohol ⟶ K	+0,910	+0,350
Zn ⟶ $ZnCl_2$ in Alkohol ⟶ $ZnCl_2$ in H_2O ⟶ Zn	+0,195	+0,327

H. Euler maß die Kette Zn | 0,05 $ZnSO_4$ + 0,01 H_2SO_4 + Pyridin | Zn und fand, daß das Komplexion die Formel $Zn(Py)_2^{\cdot\cdot}$ hat; für die Beständigkeitskonstante ergab sich $8 . 10^{-2}$.

Oxysalze. Von den zahlreichen in der Literatur angegebenen basischen Salzen kann die Mehrzahl mit ziemlich großer Wahrscheinlichkeit aus der Reihe der sicher charakterisierten Individuen gestrichen werden, denn wenn auch der Möglichkeit der Existenz komplizierter Verbindungen des Zinks durchaus kein Einwand entgegengehalten werden kann, so gehen doch die Angaben der Entdecker sehr weit auseinander, und vielfach sind auch Formeln aufgestellt worden, die in Anbetracht der analytischen Genauigkeit[756]) als ganz willkürlich bezeichnet werden müssen. Daß je nach der Arbeitsweise ganz verschiedene Produkte entstehen, weiß man ganz allgemein bei Stoffen wie Carbonat, es liegt aber auch bei kristallinisch erhaltenen Präparaten die Möglichkeit fester Lösungen vor, so daß auch der Kristallzustand keine Gewähr für die chemische Individualität bietet.

So lassen sich Stoffe wie $Zn_7O_5Cl_4 \cdot 26 H_2O$ (André), $Zn_7O_6Br_2 \cdot 35 H_2O$ (André), $Zn_{11}O_9Cl_4 \cdot 12 H_2O$ (Habermann), $Zn_{10}O_9Cl_2$ (Schindler) mit großer Wahrscheinlichkeit als Zufallsprodukte ansehen.

Dargestellt werden die meisten Verbindungen dieser Art aus ammoniakalischer Lösung des Salzes durch Verdünnen oder aus rein wässriger Lösung durch Digerieren mit ZnO.

Die Beständigkeit der Stoffe nimmt von Cl zu J zu.

Cl. Auf die Existenz mindestens eines definierten Zinkoxychlorids läßt sich mit Wahrscheinlichkeit aus der Tatsache schließen, daß Gemische von ZnO und $ZnCl_2$ in feuchtem Zustand eine anfangs plastische, später hart werdende Masse bilden, ein Verhalten, welches zu technischen Zwecken ausgenutzt worden ist. Durch $FeCl_2$, $MnCl_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$ werden ebenfalls mit ZnO Kittmassen von großer Festigkeit erhalten[757]), und auch Alkalisalze scheinen Verbindungen dieser Art einzugehen, denn in wässrigem NaCl löst sich etwas ZnO auf.[758]) Man kann auf Grund der letzten Tatsache sogar vermuten, daß ein komplexes Zinkanion bei diesen Erscheinungen eine Rolle spielt. $FeCl_2$-Lösung wird zur Aufschließung von Zn-Erz verwendet.

Das Verhältnis Cl : O = 1 : 1 findet sich merkwürdigerweise nicht in der Literatur, 3 : 1 und 4 : 1 scheinen am häufigsten beobachtet zu sein.

Beschrieben sind:

$Zn_3O_2Cl_2 \cdot 4 H_2O$, erhalten aus $ZnCl_2$, H_2O, ZnO bei 200° [759]),
$Zn_4O_3Cl_2 \cdot 2 H_2O$ von Schindler[760]), $Zn_4O_3Cl_2 \cdot 5 H_2O$[761]),
$Zn_4O_3Cl_2 \cdot 8 H_2O$[761]),

$Zn_5O_4Cl_2 \cdot 11\,H_2O$ [761]),
$Zn_7O_5Cl_4 \cdot 26\,H_2O$ [761]), $Zn_7O_6Cl_2 \cdot 10\,H_2O$ [762]),
$Zn_{10}O_9Cl_2 \cdot 14\,H_2O$ [762]), $Zn_{10}O_9Cl_2$ [760]),
$Zn_{11}O_9Cl_4 \cdot 12\,H_2O$.[763])

Bildungswärmen dieser jedenfalls zum größten Teile nicht individuellen Präparate maß André.[764])

Nach Friderich, Mallet und Guye[764a]) tritt $Zn(OCl)_2$ als Zwischenprodukt bei dem Prozesse der Alkalichloratbildung aus ZnO, NaCl, Cl_2, H_2O auf.

Br. $Zn_5O_4Br_2 \cdot 10\,H_2O$ und $Zn_5O_4Br_2 \cdot 19\,H_2O$ beschreibt André.[765])

$Zn_5O_4Br_2 \cdot 13\,H_2O$ erhielt derselbe Autor in Kristallen, und er berechnet die Bildungswärme dieser Verbindung zu $[ZnBr_2] + 4[ZnO] + 13\,H_2O = [Zn_5O_4Br_2 \cdot 13\,H_2O] + 3400$ cal.

$Zn_6O_5Br_2 \cdot 6\,H_2O$ erhielt er in Kristallen aus ZnO und konzentrierter $ZnBr_2$-Lösung bei 200°.

$Zn_7O_6Br_2 \cdot 35\,H_2O$ ist das komplizierteste der von ihm erhaltenen basischen Salze.

Die Oxybromide lösen sich in KOH und in NH_4OH, aber schwerer als die Oxychloride.

Lösungswärmen usw. maß André.[765])

J. Aus ZnJ_2, ZnO und H_2O entsteht bei 150° $Zn_{10}O_9J_2 \cdot 24\,H_2O$ ein wasserunlöslicher Stoff, der aber von KOH, von NH_4OH und von Säuren leicht aufgenommen wird und bei 180° J verliert.[766])

$Zn_6O_5J_2 \cdot 11\,H_2O$ entsteht durch Fällen von NH_4OH mit ZnJ_2.[767])

Lösungswärmen bestimmte Tassilly.[766])

Cy. Ein Oxycyanid Zn_4OCy_6 entsteht aus ZnO und HCN.[767])

NO_3. Aus $Zn(NO_3)_2$ und H_2O entstehen bei 310° kleine weiße Nadeln von $Zn_2(OH)_3NO_3$ [768]), die sich nicht in H_2O, wohl aber in Säuren lösen, bei 180° H_2O verlieren und bei 220° zerfallen.[768])

$Zn_4(NO_3)_2O_3 \cdot 4\,H_2O$ erhielten aus $Zn(NO_3)_2$, Zn und H_2O durch Kochen Athanasesco[768]) und durch unvollständiges Fällen von $Zn(NO_3)_2$ mit NH_4OH Grouvelle.[769])

$Zn_5(NO_3)_2O_4 \cdot 5\,H_2O$ entsteht aus Zn und $Zn(NO_3)_2$ als schwer löslicher kristallinischer Stoff.[770]) Dasselbe Präparat entstand aus dem normalen Nitrate und $CaCO_3$ bei 100° als Hexahydrat $Zn_5(NO_3)_2O_4 \cdot 6\,H_2O$.[771])

$Zn_6(NO_3)_2O_5 \cdot 8\,H_2O$ und $Zn_6(NO_3)_2O_5 \cdot 7\,H_2O$ erhielt Riban[772]), beide in Kristallen, das letztgenannte rhombisch oder triklin.

SO_4. Zn_2OSO_4 ist bereits von Schindler[773]) beschrieben worden.

$Zn_2OSO_4 \cdot H_2O$ (oder $Zn_2(OH)_2SO_4$) entsteht aus $ZnSO_4$ und H_2O bei 200° bis 250° in feinen, anscheinend rhombischen Nadeln.[774])

Aus $ZnSO_4$, H_2O und ZnO entsteht bei 160° schwer lösliches $Zn_4O_3SO_4 \cdot 7\,H_2O$, das erst bei hoher Temperatur H_2O abgibt (Athanasesco[774])). $ZnO_3SO_4 \cdot 2\,H_2O$ erhielt Schindler[773]), $Zn_4O_3SO_4 \cdot 5\,H_2O$ Habermann[775]) als sehr schwer lösliches Salz, das bei 100° im Vakuum einen Teil seines H_2O verliert.

Zn_2OSO_4 und $Zn_2OSO_4 \cdot H_2O$ können mit einiger Wahrscheinlichkeit als Individuen gelten, die anderen kaum.

Als Anhang zu den Oxysalzen mögen noch einige eigentümliche kupferhaltige Verbindungen erwähnt werden, die, sofern ihre Individualität in Zukunft ganz sichergestellt werden sollte, vermutlich mehr zur Gruppe des Cu als des

Zn zu rechnen sein werden. Indessen kann man vorläufig diese Stoffe auch so formulieren, daß sie sich den Zn-Additionsverbindungen anschließen.

Aus $ZnCl_2$ und $Cu_4O_3(OH)_2$ entsteht durch Kochen $Zn(CuO)_3Cl_2 \cdot 4H_2O$, ein blaues Kristallpulver.[776] Analog entsteht ein grünes Pulver von $Zn(CuO)Br_2 \cdot 4H_2O$, während CuO und $ZnBr_2$ grünes Kristallpulver von $Zn(CuO)_3Br_2 \cdot 2H_2O$ bilden.[776] Aus $Zn(NO_3)_2$ entstanden hexagonale Lamellen von $Zn(CuO)_3(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$.[777] Auch die Verbindungen $Zn(CuO)_3SO_4$, $Zn(CuO)_2SO_4$ und $Zn_2(CuO)_3(SO_4)_2$ in verschiedenen Hydratstufen wurden dargestellt.[778]

Diese Mannigfaltigkeit erscheint der Annahme der chemischen Individualität nicht eben günstig. Allerdings wird nach Recoura[779] $Zn(CuO)_3SO_4$ von kochendem Na_2CO_3 kaum angegriffen.

HgO verhält sich dem CuO ähnlich.[780] Aus $ZnCl_2$ und HgO entstand nur $Zn_2O_3Cl_2 \cdot 3H_2O$, aus $ZnBr_2$ dagegen lange trikline Prismen von $Zn(HgO)Br_2 \cdot 8H_2O$ und aus $Zn(NO_3)_2$ $Zn(HgO)(NO_3)_2H_2O$, das Nitrat wird durch H_2O in HgO und $Zn(NO_3)_2$ zerlegt.

März 1905.

Literatur.

1) Z. B. gefunden bei Melbourne, vgl. Phipson, C. r. **55**, 218, 1862.

2) Die für die Praxis nicht in Betracht kommende Reduktion durch H_2 verlangt sehr hohe Temperatur, vgl. Ditte, C. r. **75**, 110, 1871.

3) Caspari, Zeitschr. phys. Chem. **30**, 95, 1899.

4) Kunschert, Zeitschr. anorg. Chem. **41**, 346, 1904.

5) Funk, Zeitschr. anorg. Chem. **11**, 49, 1896; Berl. Ber. **28**, 3129, 1895.

6) L'Hôte, Ann. chim. phys. [6] **3**, 142, 1884; auch Selmi, Berl. Ber. **12**, 138, 1879; C. r. **98**, 1491, 1884; Lescoeur, C. r. **120**, 836, 1895.

7) Vgl. Zenger, ref. Berl. Ber. **6**, 629, 1873.

8) Zeitschr. f. Elektr. **7**, 25, 1890.

9) Zeitschr. anorg. Chem. **9**, 144, 1895.

9a) Vgl. dazu Heycock und Neville, J. Ch. Soc. **71**, 383, 1897.

10) Zeitschr. f. Elektr. **5**, 18, 1898/99.

11) Bolley, Lieb. Ann. **94**, 294, 1855.

12) Pogg. Ann. **83**, 129, 1851; **107**, 448, 1859.

13) Pogg. Ann. **74**, 442, 1849. — Ann. chim. phys. [3] **22**, 37, 1848.

14) Williams und Burton, Am. Chem. Journ. **11**, 219, 1889. — Ferner Termier, C.-Bl. 1900, I, 1262. — Ältere Literatur: Nöggerath, Pogg. Ann. **39**, 324, 1836. — Stolba, Journ. pr. Chem. **96**, 178, 1865. — Kammerer, Berl. Ber. **7**, 1724, 1874. — Brögger und Flink, Zeitschr. f. Kryst. **9**, 236, 1884. — Laurent und Holms, Ann. chim. phys. **60**, 333, 1835. — Williams, Am. Chem. Journ. **14**, 273, 1892. — G. Rose, vgl. Ortloff, Zeitschr. phys. Chem. **19**, 203, 1896.

15) Bolley, Lieb. Ann. **94**, 294, 1855. — Schröder, Pogg. Ann. **52**, 282, 1841; **107**, 119, 1859.

16) Z. B. Spring, Berl. Ber. **16**, 2723, 1883. — Brisson, s. 15).

17) Kalischer, Berl. Ber. **14**, 2747, 1881.

18) Kahlbaum, Roth und Siedler, Zeitschr. anorg. Chem. **29**, 284, 1902.

19) Wied. Ann. **13**, 58, 1881; **18**, 364, 1883; vgl. auch Roberts und Wrightson, Pogg. Ann. Suppl. **5**, 817, 1871.

20) Kopp, Lieb. Ann. **81**, 30, 1851. — Pogg. Ann. **86**, 156, 1852. — Vgl. auch Schröder, Pogg. Ann. **52**, 282, 1841, und ferner Calvert un ohnson, J.-Ber. 1859, 10.

21) C. r. **68**, 1125, 1869.

22) Pogg. Ann. **130**, 50, 1867. — J.-Ber. 1866, 23.

23) Zeitschr. phys. Chem. **15**, 70, 1894.

24) Werigin, Lewkojeff und Tammann, Drud. Ann. **10**, 647, 1903.

24a) Burton und Marshall, J.-Ber. 1891, 99.

25) Phil. Mag. [5] **46**, 59, 1898.

26) Journ. Chem. Soc. **67**, 160, 1895.

27) Berl. Ber. **26**, 2446, 1893.

28) Drud. Ann. **2**, 505, 1900.

29) J.-Ber. 1890, 269. Beibl. **15**, 188, 1891.

30) Z. B. Person, J.-Ber. 1847/48, 81, ferner Guyton-Morveau, sowie Silbermann und Jacquelain, endlich E. Becquerel, Ann. chim. phys. [3] **68**, 49, 1863. Andere Zitate bei Ortloff, Zeitschr. phys. Chem. **19**, 204, 1896 und Haber, Habilitationsschrift Karlsruhe 1896.

31) Demarçay, C. r. **94**, 184, 1882; ferner Schuller, Wied. Ann. **18**, 317, 1883. — Spring, Berl. Ber. **15**, 70, 1882. — Krafft und Bergfeld, Berl. Ber. **38**, 254, 1905.
32) Berl. Ber. **15**, 1079, 1882. — C. r. **94**, 720, 1882. — **89**, 702, 1879.
33) C. r. **131**, 381, 1900.
34) Wied. Ann. **68**, 817, 1899.
35) Phil. Mag. [5] **48**, 419, 1899.
36) C. r. **90**, 727 und 772, 1880.
37) Phil. Mag. [5] **29**, 150, 1890.
38) V. Meyer und J. Mensching, Berl. Ber. **19**, 3298, 1886. — H. Biltz, Zeitschr. phys. Chem. **19**, 415, 1896.
39) Lieb. Ann. III. Suppl. 289, 1864/65.
39a) Carnelley, Phil. Mag. [5] **29**, 108, 1890.
40) Pogg. Ann. **141**, 1, 1870.
41) J.-Ber. 1847/48, 81.
42) Centr.-Bl. 1903, II, 101. Beibl. **28**, 95, 1904.
43) C. r. **114**, 907, 1892.
44) Drud. Ann. **1**, 261, 1900.
45) Phys. Rev. **4**, 161, 1895.
46) Zeitschr. anorg. Chem. **29**, 284, 1902.
46a) Vgl. Landolt-Börnstein, Tab. 1894.
47) Beibl. **12**, 326, 1888.
48) Journ. Chem. Soc. **71**, 383, 1897; s. a. Zeitschr. phys. Chem. **24**, 379, 1897.
49) Mazzotto, J.-Ber. 1887, 2516.
50) Person, J.-Ber. 1847/48, 81.
51) Sutherland, Phil. Mag. [5] **46**, 345, 1898. — Ref. Zeitschr. phys. Chem. **27**, 688, 1898.
51a) Pogg. Ann. **135**, 671, 1868 und Wied. Ann. **61**, 280, 1897.
52) Phil. Mag. [5] **36**, 293, 1893.
53) Vgl. Streintz, Drud. Ann. **8**, 847, 1902. — Ältere Untersuchungen stammen von Matthiessen, Pogg. Ann. **103**, 429, 1858; **110**, 205, 1860; Matthiessen und v. Bose, Pogg. Ann. **115**, 391, 1862; E. Becquerel, C. r. **22**, 417, 1846; Pogg. Ann. **70**, 243, 1847; Wiedemann, Pogg. Ann. **108**, 393, 1859; Calvert und Johnson, C. r. **47**, 1072, 1858; Berget, C. r. **110**, 76, 1890; Péclet, C. r. **8**, 631, 1839; Benoit, C. r. **76**, 342, 1873; Oberbeck und Bergmann, Wied. Ann. **31**, 792, 1887; Mayrhofer, Zeitschr. f. Instrk. **11**, 50, 1891; Kirchhoff und Hansemann, Wied. Ann. **13**, 406, 1881; De la Rive, C. r. **57**, 698, 1863 (zum Teil nach Landolt-Börnstein, Tab. 1894).
54) F. E. Neumann, Ann. chim. phys. [3] **66**, 183, 1862; Phil. Mag. [4] **25**, 63, 1863; Berget, s. o.; H. F. We Berl. Monatsber. 1880, 457; Kirchhoff und Hansemann, s. o.
55) Landolt-Börnstein, Tab. 1894.
56) Ref. Masson, Pogg. Ann. **103**, 272, 1858.
57) Zeitschr. phys. Chem. **32**, 127, 1900.
58) Ber. **35**, 1929—1935, 1901.
59) Pogg. Ann. **12**, 323, 1828; vgl. die Bemerkungen dazu von Berzelius, J.-Ber. 1830, 69 und L. Meyer, Pogg. Ann. **104**, 189, 1858.
60) Ztschr. phys. Chem. **9**, 8, 1892.
61) Zuerst wohl von de la Rive, Ann. chim. phys. **43**, 425, 1830; ferner Barbot, Mahier, Begemann (vgl. unten Spring u. van Aubel), v. d. Vliet, Pogg. Ann. **48**, 315, 1839; Millon, C. r. **21**, 39, 1845 und Pogg. Ann. **66**, 449, 1845; Mills und Mc Kay, J.-Ber. 1883, 12; Calvert und Johnson, J.-Ber. 1866, 218; Ball, Journ. Chem. Soc. **71**, 642; Weeren, Berl. Ber. **24**, 1785, 1891; Pullinger, Journ. Chem. Soc. **57**, 815, 1890; Reynolds und Ramsay, Journ. Ch. Soc. **52**, 854, 1887: Baudrimont, C. r. **21**, 254, 1845; Deville, C. r. **70**, 20 und 550, 1870; Gladstone und Tribe, Berl. Ber. **5**, 299; und 814, 1871; Grove, C. r. **8**, 1023, 1839; d'Almeida, C. r. **68**, 442, 1869; Guldberg und Waage, Ostw. Klassiker 104. Kajander ref. Berl. Ber. **14**, 2053, 1881. Weitere Literatur bei Comey, Dict. of solubilities.
62) Palmaer und Ericson-Aurén, Zeitschr. phys. Chem. **39**, 1901; **45**, 182, 1903; Ericson-Auren, Ztschr. anorg. Chem. **27**, 209, 1901.
62a) Z. ph. Ch. **51**, 95, 1905.

62b) Ztschr. phys. Chem. **1**, 465, 1887.

62c) Zeitschr. phys. Chem. **35**, 291, 1900 und **36**, 91, 1901.

62d) Ostwald, Zeitschr. phys. Chem. **1**, 520 und 601, 1887. — Pellat, C. r. **104**, 1099, 1887. — Paschen, Wied. Ann. **41**, 42 und 186, 1890; **43**, 556, 1891. — Nernst, Zeitschr. phys. Chem. **2**, 23, 1888. — Koosen, Wied. Ann. **32**, 508, 1887. — Jahn, Wied. Ann. **34**, 755, 1888. — Warburg, Wied. Ann. **38**, 321, 1889. — Enright, Phil. Mag. [5] **29**, 56, 1890; ref. Zeitschr. phys. Chem. **5**, 91, 1890. — Le Blanc, Zeitschr. phys. Chem. **5**, 473, 1890; **8**, 299, 1891; **12**, 333, 1893. — Beetz, Wied. Ann. **26**, 15, 1885. — G. Meyer, Wied. Ann. **56**, 680, 1895; Zeitschr. phys. Chem. **7**, 482, 1891. — Englisch, Wied. Ann. **50**, 88, 1893. — Noll, Wied. Ann. **53**, 894, 1894. — Abt, Drud. Ann. **2**, 274, 1900. — Bouty, C. r. **90**, 918, 1880. — Reinders, Zeitschr. anorg. Chem. **25**, 125, 1900. — Kahlenberg, Journ. phys. Chem. **3**, 388, 1899. — Ebeling, Wied. Ann. **30**, 530, 1887. — Salvadori, Gazz. Chim. Ital. **29**, I, 498, 1899. — Wolff, Beibl. **12**, 700, 1888. — Oberbeck und Edler, Wied. Ann. **42**, 208, 1891. — Rothmund, Zeitschr. phys. Chem. **15**, 22, 1894. — Richards und Lewis, Zeitschr. phys. Chem. **28**, 11, 1899. — Lehfeldt, Zeitschr. phys. Chem. **35**, 257, 1900. — Cady, Journ. phys. Chem. **2**, 553, 1898. — Kunschert, Zeitschr. anorg. Chem. **41**, 350, 1904. — Vgl. auch $ZnSO_4$, Clark — Daniell —, $ZnCl_2$ etc.

63) Amer. Chem. Journ. **12**, 254, 1890.

64) Thomsen, Th. U. III, 272, 1883. — Daselbst Literatur.

65) Die Normalelektrode zu —0,560 angenommen.

66) Ostwald, Zeitschr. phys. Chem. **11**, 501, 1893. — Vgl. auch H. Jahn, Zeitschr. phys. Chem. **18**, 399, 1895. — Wied. Ann. **28**, 21 u. 491, 1886.

67) Zeitschr. phys. Chem. **43**, 510, 1903. — Vgl. auch Berl. Akad. Ber. 1904. 28. Juli.

68) Vgl. Coehn und Dannenberg, Zeitschr. phys. Chem. **38**, 616, 1901.

69) Poulenc, C. r. **116**, 581, 1893 und Ann. chim. phys. [7] **2**, 33, 1894.

70) Carnelley, Journ. Chem. Soc. **33**, 278, 1878.

71) Clarke, J.-Ber. 1877, 269.

72) Bodlaender, Ztschr. phys. Chem. **27**, 63, 1898; vergl. auch F. Kohlrausch, Ztschr. phys. Chem. **44**, 263, 1903.

73) Berzelius, Pogg. Ann. **1**, 26, 1824.

74) Berthelot, Thermochimie II, 719, 1897.

75) E. Petersen, Ztschr. phys. Chem. **4**, 384, 1889.

76) Marignac, Ann. chim. phys. [3] **60**, 301, 1860.

77) Moissan, Ann. chim. phys. [6] **19**, 286, 1890; J.-Ber. 1890, 500.

78) Baxter und Lamb, Amer. Chem. Journ. **31**, 229, 1904; C.-Bl. 1904, I, 1062; vergl. auch Bödeker, J.-Ber. 1860, 17.

79) Braun, Pogg. Ann. **154**, 190, 1874; Graetz, Wied. Ann. **40**, 26, 1890; Schultze, Ztschr. anorg. Chem. **20**, 331, 1899.

80) F. Freyer und V. Meyer, Berl. Ber. **25**, 632, 1892.

81) V. und C. Meyer, Berl. Ber. **12**, 1197, 1879.

82) Berthelot, J.-Ber. 1878, 102.

83) Thomsen, Th. U. III, 273, 1883.

84) Ztschr. anorg. Chem. **2**, 240, 1892.

85) C. r. **102**, 1111, 1886.

86) Ann. chim. phys. [7] **2**, 536, 1894.

87) Berl. Ber. **38**, 922, 1905.

88) Ref. Z. phys. Chem. **23**, 557, 1897; vergl. auch Kurnakow, ref. Ztschr. anorg. [Chem. **17**, 234, 1898.

88a) Mylius und Dietz, Z. anorg. Ch. **44**, 209, 1905.

89) Ann. chim. phys. [7] **2**, 85, 1894.

90) Kremers, Pogg. Ann. **104**, 155, 1858. — Ferner vergl. Long, Wied. Ann. **11**, 37, 1880; J. Wagner, Wied. Ann. **18**, 267, 1883 und Ztschr. phys. Chem. **5**, 40, 1890; Mendelejeff, J.-Ber. 1884, 117; Ostwald, Wied. Ann. **2**, 249, 1877, Journ. pr. Ch. (2) **16**, 385, 1877.

91) Kremers, Pogg. Ann. **105**, 374, 1858.

92) Wied. Ann. **55**, 119, 1895; vergl. auch Wüllner, Pogg. Ann. **133**, 1, 1868; Frankenheim, Pogg. Ann. **72**, 422, 1847.

93) Ley, Ztschr. phys. Chem. **30**, 226, 1899.

94) Tammann, Wied. Ann. **34**, 307, 1888.

95) Tammann, Ref. Ztschr. phys. Chem. **2**, 43, 1888.

96) J.-Ber. 1878, 54.
97) Ältere Messungen, vergl. Arrhenius, Ztschr. phys. Chem. 1, 635, 1887.
98) Ztschr. phys. Chem. 11, 547, 1893. — i ist mit der Depressionskonstanten 1,89 berechnet, da die Δ-Werte jedenfalls zu hoch gefunden sind.
99) Zeitschr. phys. Chem. 40, 199. 1902.
100) Amer. Chem. Journ. 23, 512, 1900.
100a) Z. phys. Ch. 49, 384, 1904.
101) Kohlrausch-Holborn nach Messung von Long, Wied. Ann. 11, 37, 1880.
102) Pogg. Ann. 106, 550, 1859.
103) Hittorf, Zeitschr. phys. Chem. 39, 629, 1901; 43, 239, 1903.
104) Wied. Ann. 64, 665, 1898. Andere Untersuchungen wurden ausgeführt von Moser, Wien. Ak. Ber. IIa, 92, 652, 1885; Chassy, Ann. chim. phys. [6] 21, 241, 1890.
105) Berl. Ak. Ber. 1904, 28. Juli.
106) Zeitschr. phys. Chem. 9, 617, 1892.
107) Zeitschr. phys. Chem. 36, 63, 1901.
107a) Z. phys. Ch. 38, 602, 1901. Zeitschr. f. Elektroch. 11, 1905.
108) Lussana, N. Cim. [4] 5, 357 und 441, 1897.
109) Wien. Ak. Ber. IIa, 103, 784, 1894.
110) Phil. Mag. [5] 17, 377, 1884.
111) Zeitschr. phys. Chem. 14, 272, 1894.
112) Diss. Breslau 1904 und Zeitschr. f. Elektr. 10, 76, 1904. — Ferner Immerwahr, Zeitschr. f. Elektr. 7, 482, 1901.
113) Ostwald, Zeitschr. phys. Chem. 1, 403, 1887. — Carhart, ref. Zeitschr. phys. Chem. 13, 571, 1894. — Ferner Moser, Wien. Ak. Ber. 92, 2, 1885; 94, 2, 1886. — Lehfeldt, Zeitschr. phys. Chem. 35, 273, 1900. — Kümmell, Wied. Ann. 64, 665, 1898.
114) Zeitschr. phys. Chem. 13, 631, 1894. — Bei Goodwin, sowie bei Gockel, Wied. Ann. 50, 699, 1893 und Gilbault, C. r. 113, 465, 1891, Daten über das Warren de la Rue-Element $Zn-ZnCl_2-AgCl-Ag$.
114a) Bull. Ac. Crac. 1902, 146.
115) C. r. 90, 917, 1880.
116) Wied. Ann. 30, 530, 1887; vgl. auch Hagenbach, Wied. Ann. 53, 461, 1894.
117) Wied. Ann. 28, 634, 1885 und 40, 462, 1890.
118) Wied. Ann. 50, 699, 1893. — Ferner Hibbert, ref. Zeitschr. f. Elektr. 3, 124 und 338, 1896/97. — Carhart, ref. Zeitschr. phys. Chem. 13, 133, 1894. — Richards, Zeitschr. phys. Chem. 24, 53, 1897.
119) Valson, Ann. chem. phys. [4] 20, 376, 1870. — C. r. 74, 104, 1872. — Ferner Klupathy, Beibl. 12, 750, 1888. — Sentis, C. r. 118, 1132, 1894.
120) Wied. Ann. 18, 267, 1883, und Zeitschr. phys. Chem. 5, 40, 1890. — Ferner Arrhenius, Zeitschr. phys. Chem. 1, 295, 1887.
121) Vergl. Graham, J.-Ber. 1851, 7. — J. C. Graham, Z. phys. Ch. 50, 257, 1904.
122) Ann. chim. phys. [5] 8, 410, 1876.
123) Wied. Ann. 23, 161, 1884.
124) Thomsen, Th. U. III, 39, 1883; vergl. auch Wright und Thompson, Phil. Mag. [5] 17, 377, 1884; ferner André, Ann. et phys. [6] 3, 85, 1884; Theoretische Betrachtungen bei Happart vgl. Beibl. 28, 165, 1904.
125) Thomsen, Th. U. I, 348, 1882.
126) Vergl. Kopp, Lieb. Suppl. III, 289, 1864/65.
127) Beetz, Wied. Ann. 7, 456, 1879. — Bredig, Ztschr. phys. Chem. 23, 546, 1897. — G. Jäger, J.-Ber. 1890, 260.
128) Dijken, Ztschr. phys. Chem. 24, 81, 1897. — Ferner Gladstone und Hibbert, Journ. Chem. Soc. 67, 831, 1895. — Wüllner, Pogg. Ann. 133, 1, 1868. — Buchkremer, Ztschr. phys. Chem. 6, 176, 1890. — Valson, C. r. 76, 224, 1873. — Fouqué, C. r. 64, 121, 1867.
129) Vergl. Landolt-Börnstein, Tab. 1894.
130) A. Naumann, Berl. Ber. 32, 1000, 1899.
131) Cattaneo, s. u. 138)
132) Krug und Elroy, J.-Ber. 1892, 1554; Eidmann, Diss. Giessen 1899.
133) Castoro, Gazz. 28, II, 317, 1898.
134) Kahlenberg, Journ. phys. Chem. 3, 388, 1899.
135) Lincoln, Journ. phys. Chem. 3, 460, 1899.

136) C. r. **125**, 1095, 1897.
137) Pickering, J.-Ber. 1888, 322.
138) Cattaneo, Acc. Linc. [5] **4**, II, 63, 1895.
139) Am. Chem. Journ. **23**, 397, 1899.
140) Pogg. Ann. **106**, 553, 1859.
141) s. o. bei Wasser S. 330.
142) Cattaneo, Acc. Linc. [5] **2**, II, 112, 1893.
143) Kahlenberg, loc. cit.
144) R. Lorenz, Ztschr. anorg. Chem. **10**, 86, 1895.
145) Pogg. Ann. **154**, 190, 1874 und Berl. Ber. **7**, 960, 1874.
146) Wied. Ann. **40**, 26, 1890.
147) Ztschr. anorg. Chem. **20**, 331, 1899.
148) Ztschr. anorg. Chem. **11**, 274, 1896.
149) Ztschr. anorg. Chem. **25**, 307, 1900.
150) Ztschr. anorg. Chem. **27**, 152, 1901; vgl. auch Buscemi, Jahrb. f. Elektroch. **8**, 272, 1901.
151) Vergl. auch Czepinski, Ztschr. anorg. Chem. **19**, 221, 1899.
152) Ztschr. anorg. Chem. **23**, 285, 1900.
152a) Bottomley, Proc. Ch. Soc. **19**, 272 C. Bl. 1901 I, 139; Motylewski, Z. anorg. Ch. **38**, 410, 1904.
153) Nordenskjöld nach Ortloff, Ztsch. phys. Chem. **19**, 210, 1896.
154) Rammelsberg, Pogg. Ann. **55**, 240, 1842. — Berthémot, J.-Ber. 1860, 17.
155) Ljubarski, ref. Bull. [3] **16**, 1753, 1896.
156) J.-Ber. 1860, 17.
157) Ztschr. anorg. Chem. **10**, 6, 1895.
158) Carnelley, Journ. Chem. Soc. **33**, 277, 1878.
159) F. Freyer und V. Meyer, Berl. Ber. **25**, 632, 1892.
160) Th. U. III, 275, 1883; vergl. auch Berthelot, J.-Ber. 1878, 103.
161) Ztschr. anorg. Chem. **20**, 247, 1899.
162) Ref. Ztsch. phys. Chem. **23**, 557, 1897. — Bull. [3] **16**, 1753, 1896; vergl. auch Kurnakow, Ztschr. anorg. Chem. **17**, 234, 1898.
163) Lescoeur, Ann. chim. phys. [7] **2**, 101, 1894.
164) loc. cit. — Ältere ungenaue Bestimmungen stammen von Étard, Ann. chim. phys. [7] **2**, 541, 1894.
164a) Thomsen, Th. U. III, 201, 1883.
165) Kremers, Pogg. Ann. **104**, 155, 1858; vergl. auch Mendelejeff, J.-Ber. 1884, 117.
166) Kremers, Pogg. Ann. **108**, 122, 1859.
167) G. Jaeger, Wien. Monatsh. **8**, 723, 1887.
168) Arrhenius, Ztsch. phys. Chem. **9**, 487, 1892.
169) Wied. Ann. **64**, 665, 1898.
170) Goodwin, Ztsch. phys. Chem. **13**, 632, 1894; ferner vergl. auch Braun, Wied. Ann. **16**, 579, 1882 und **17**, 629, 1882; Immerwahr, Ztsch. f. Elektr. **7**, 482, 1901.
171) Gockel, Wied. Ann. **24**, 634, 1885.
172) Berthémot, Ann. chim. phys. **44**, 388, 1830.
173) Cattaneo, Acc. Lin. [5] **4**, II, 63, 1895.
174) Wied. Ann. **40**, 26, 1890.
175) Ztschr. anorg. Chem. **19**, 241, 1899.
176) Rammelsberg, Pogg. Ann. **38**, 665, 1836.
177) Bödeker, J.-Ber. 1860, 17.
178) Carnelley, Journ. Chem. Soc. **33**, 278, 1878.
179) Ztschr. anorg. Chem. **20**, 250, 1899.
180) Ref. Ztschr. anorg. Chem. **18**, 387, 1898 und Ztschr. phys. Chem. **23**, 557, 1897; s. a. Kurnakow, Ztschr. anorg. Chem. **17**, 234, 1898.
181) Th. U. III, 275, 1883; vergl. auch Berthelot, J.-Ber. 1878, 102.
182) loc. cit. Die Angaben von Étard (Ann. chim phys. [7] **2**, 544, 1894) sind nicht einwandfrei.
182a) Thomsen, Th. U. III, 201, 1883.
183) Kremers, Pogg. Ann. **104**, 156, 1858.
184) Kremers, Pogg. Ann. **111**, 67, 1860.

185) Wien. Monatsh. **8**, 723, 1887. — Die Zahlen sind sehr unsicher.
186) Pogg. Ann. **106**, 549, 1859.
187) Wied. Ann. **64**, 666, 1898.
188) Immerwahr, Ztsch. f. Elektr. **7**, 482, 1901; ferner s. Braun, Wied. Ann. **16**, 579, 1882 und **17**, 631, 1882.
189) Phil. Mag. [5] **21**, 289, 1886; vergl. auch Ztschr. f. Elektr. **2**, 34, 1895/96.
190) Phil. Mag. [5] **40**, 91, 1895; vgl. auch Danneel, Z. f. Elektroch. **4**, 153, 1897.
191) Wied. **24**, 634, 1885.
192) Ann. chim. phys. [4] **20**, 361, 1870. — C. r. **74**, 103, 1872.
193) Cattaneo Acc. Linc. [5] **4**, II. 63, 1895.
194) loc. cit.
195) Graetz, Wied. Ann. **40**, 26, 1890.
196) Berzelius' J.-Ber. **20**, 152.
197) J.-Ber. 1860, 226; vergl. auch Rammelsberg, Lieb. Ann. **64**, 300, 1847.
198) Loebe, Diss. Berlin 1902.
199) Aufschläger, Wien. Mtsh. **13**, 268, 1892.
200) Joannis, Ann. chim. phys. [5] **26**, 500, 1882.
201) Sharwood, J. Am. Chem. Soc. **25**, 570, 1903. [711, 1899.
202) Th. U. III, 475, 1883. Andre Reaktionswärmen vergl. Berthelot, C. r. **128**,
203) Christy, C.-Bl. 1901, II, 1033; vergl. auch Paschen, Wied. Ann. **41**, 42. 1890.
204) Pogg. Ann. **56**, 74, 1842.
205) Bödeker will reguläre Oktaeder erhalten haben; Lieb. Ann. **94**, 358, 1855; vergl. auch Ville, C. r. **101**, 375, 1885.
206) ref. Lieb. Ann. **64**, 155, 1848.
207) Ann. chim. phys. [3] **22**, 31, 1848.
208) J.-Ber. 1863, 237; vergl. auch Malagati und Sarzeau, Ann. chim. phys. [3] **9**, 446, 1843.
209) ref. Ztschr. f. Elektr. **5**, 132. Vergl. auch R. Lorenz, Ztschr. anorg. Chem. **12**, 439, 1896. Es muß beachtet werden, daß die Spannung von der Metallionenkonzentration abhängt, mithin die Spannungsreihe der Metalle nicht notwendig dieselbe zu sein braucht wie bei anderen Flüssigkeiten.
210) Vitali, J.-Ber. 1891, 608.
211) Ville, C. r. **101**, 375, 1885.
211a) Berl. Ber. **36**, 3400, 1903; vgl. auch Bonsdorff, Z. anorg. Ch. **41**, 132, 1904.
212) C. r. **135**, 36, 1902; Ann. chim. phys. [7] **27**, 26, 1902.
213) Vergl. W. Herz, Ztschr. anorg. Chem. **28**, 474, 1901; Massol, Bull. [3] **15**, 1104, 1896.
214) Ref. Lieb. Ann. **94**, 358, 1855.
215) Thomsen, Th. U. III, 275, 1883. Vergl. dazu Massol, ref. Berl. Ber. **28**, IV, 1099, 1896; Andrews, Pogg. Ann. **66**, 40, 1845; de Forcrand, C. r. **135**, 36, 1902.
216) Ztschr. anorg. Chem. **23**, 227, 1900.
217) Ztschr. f. Elektr. **10**, 77, 1904; Diss. Breslau 1904.
218) Snijders, Berl. Ber. **11**, 940, 1878.
219) Lieb. Ann. **9**, 176, 1834.
220) Frémy, C. r. **15**, 1106, 1842.
221) Ch. N. **42**, 30, 1880. Vergl. ferner Herz, Ztschr. anorg. Chem. **28**, 475. 1901.
222) Am. chem. Journ. **11**, 145, 1889; auch Berl. Ber. **21**, 1589.
223) Ztschr. f. Elektr. **6**, 301, 1899.
224) Ztschr. f. Elektr. **7**, 469, 1900/01.
225) Rubenbauer, Ztschr. anorg. Chem. **30**, 332, 1902; ferner auch den bereits erwähnten analog durchgeführte Versuche von Prescott [loc. cit]; Förster und Günther, Ztschr. f. Elektr. **6**, 302, 1899/1900.
226) Ztschr. phys. Chem. **35**, 318, 1900; **36**, 91, 1901. Vgl. auch Immerwahr, Ztschr. für Elektr. **7**, 482, 1901; vgl. auch Kunschert, 228a).
227) Ztschr. anorg. Chem. **30**, 298, 1902.
227a) Das Resultat von Carrara und Vespignani (Gazz. **30**, II, 35, 1900), welches auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen zu der Annahme führt, daß in Lösung K_2ZnO_2 vorhanden ist, wird von Hantzsch aus experimentellen Gründen bezweifelt.
227b) Zu dem gleichen Ergebnis kommt W. Herz (Ztschr. anorg. Chem. **31**, 454, 1902) auf Grund von Dialyseversuchen, sein Schluß kann jedoch als zwingend nicht

anerkannt werden, weil die alkalische Zn-Lösung gegen reines H_2O diffundierte. Dadurch muß wegen der Verschiedenheit der Diffusionsgeschwindigkeiten das Gleichgewicht in der Lösung gestört werden, so daß man bezüglich des Betrages der ursprünglich kolloidal vorhanden gewesenen Hydroxydmengen zu falschen Ergebnissen geleitet werden kann. Es hätte eine NaOH-Lösung von gleicher Alkaleszenz benutzt werden müssen. Vgl. darüber R. Kremann, Z. anorg. Ch. **33**, 87, 1903; **35**, 54, 1903.

228a) Kunschert, Z. anorg. Ch. **41**, 337, 1904.

228b) C. r. **115**, 939 und 1028, 1892.

229) Ztschr. f. Elektr. **4**, 306, 1897/98; ferner Schoop, Ztschr. f. Elektr. **1**, 205 und 247, 1894/95; Nernst und Haagn, Ztschr. f. Elektr. **2**, 494, 1895/86; Jordis, Ztschr. f. Elektr. **7**, 469, 1900/01.

230) Bonsdorff, Berl. Ber. **36**, 2322, 1903. — Der Autor schreibt „nur zur Kathode", dies ist natürlich willkürlich, denn zur Beobachtung kommt nur eine Differenz.

231) Ztschr. anorg. Chem. **30**, 280, 1902.

232) Vergl. auch Kuriloff, C.-Bl. 1901, II, 1222; Prescott, Chem. News **42**, 30, 1842.

233) Berl. Ber. **36**, 3400, 1903.

234) C.-Bl. 1903, II, 1105.

235) Berl. Ber. **36**, 2322, 1903. — Zeitschr. anorg. Chem. **41**, 132, 1904.

236) Ztschr. anorg. Chem. **32**, 358, 1902.

237) Ztschr. anorg. Chem. **30**, 280, 1902.

238) Weber, J.-Ber. 1858, 182.

238a) Vergl. z. B. Miller, Phil. Mag. [4] **16**, 292, 1858; H. Traube, Jahrb. f. Mineral. Beil. **9**, 147, 1894; auch Ortloff, Ztschr. phys. Chem. **19**, 209, 1896.

238b) Wied. Ann. **47**, 64, 1892.

239) Ref. Lieb. Ann. **64**, 155, 1848.

240) Vergl. Schroeder, Pogg. Ann. **107**, 127, 1859.

241) Berl. Ber. **13**, 1741, 1880; Wied. Ann. **4**, 283, 1878.

242) Richards und Rogers, ref. Z. anorg. Ch. **6**, 80, 1899; dagegen Morse und Burnton, Journ. Am. Chem. Soc. **10**, 311, 1888.

243) Moissan, C. r. **115**, 1036, 1892; Bull. [3] **9**, 959, 1893; Ann. chim. phys. [7] **4**, 143, 1895. — Sidot, C. r. **69**, 202, 1869.

244) Read, Journ. Chem. Soc. **65**, 313, 1894.

245) Despretz, Pogg. Ann. **18**, 160, 1830.

246) Deville, Ann. chim. phys. [3] **43**, 477, 1855; ferner W. Müller, Pogg. Ann. **153**, 334, 1874.

247) Glaser, Ztschr. anorg. Chem. **36**, 1, 1903.

248) Regnault, Ann. chim. phys. **62**, 350, 1836.

249) Ztschr. f. Elektrochem. **4**, 346, 1897/98.

250) Lieb. Ann. **88**, 149, 1853.

251) Lieb. Ann. **84**, 138, 1852.

252) Th. U. III, 275, 1883.

252a) C. r. **134**, 1426, 1902.

253) J.-Ber. 1871, 73.

254) Ann. chim. phys. [5] **4**, 189, 1875.

255) Vergl. Kopp, Lieb. Ann. Suppl. III, 289, 1864/65.

256) Ztschr. angew. Chem. **16**, 54, 1903; s. a. Bineau, J. pr. Chem. **67**, 219, 1856.

257) Ann. chim. phys. [2] **9**, 55, 1818.

258) Berl. Ber. **17**, 2250, 1884.

259) Compt. rend. **134**, 601, 1902.

260) Compt. rend. **135**, 103, 1902.

261) Compt. rend. **137**, 618, 1903.

262) Ann. chim. phys. [6] **23**, 429, 1891.

263) Compt. rend. **52**, 983, 1861.

264) Deville u. Troost, Compt. rend. **52**, 920, 1861. Ann. chim. phys. [4] **5**, 118, 1865; vergl. ferner Verneuil, Compt. rend. **106**, 1105 und **107**, 101, 1888.

265) Compt. rend. **63**, 188, 1866.

266) Sidot, Compt. rend. **62**, 699, 1866. — Friedel, Compt. rend. **62**, 1001, 1866.

267) Compt. rend. **93**, 824, 1881.

268) Berl. Ber. **24**, 1507, 1891.
269) Compt. rend. **123**, 56, 1896. Ann. chim. phys. [7] **17**, 532, 1899. Bull. soc. chim. [3] **15**, 1149, 1896.
270) Bull. soc. chim. [3] **29**, 454, 1903.
271) Durocher, Compt. rend. **32**, 823, 1851.
272) Compt. rend. **32**, 409, 1851; vergl. auch Stanek, Ztschr. anorg. Chem. **17**, 117, 1898.
273) Sénarmont, Ann. chim. phys. [3] **30**, 129, 1850.
274) Gautier, J.-Ber. 1888, 536.
275) Filhol u. Mellies, J.-Ber. 1871, 212.
276) Pogg. Ann. **31**, 63, 1834.
277) Lieb. Ann. **115**, 74, 1860.
278) Pogg. Ann. **1**, 62, 1824.
279) Rammelsberg, Pogg. Ann. **64**, 188, 1845.
280) Spezielle Angaben nebst Literatur vergl. Ortloff, Ztschr. phys. Chem. **19**, 208, 1896.
281) Kopp, Lieb. Ann. **81**, 37, 1851.
282) Centralbl. 1899, I, 799.
283) Th. U. III, 453, 1883.
284) Spring, Berl. Ber. **16**, 1000, 1883.
285) Vergl. Kopp, Lieb. Ann. Suppl. III, 289, 1864 65.
286) Immerwahr, Elektrochem. Ztschr. **7**, 482, 1901.
287) Naudin u. Montholon, Compt. rend. **83**, 60, 1876.
288) Wernicke, Pogg. Ann. **110**, 655, 1860.
288a) Journ. pr. Ch. [2] **19**, 468, 1879.
289) Wien. Monatsh. **10**, 807, 1889.
290) Lieb. Ann. **249**, 326, 1888.
291) Vergl. Berthelot, Compt. rend. **128**, 710, 1899.
292) Nach Villiers wird amorphes ZnS auch kristallin, wenn man die Lösung gefrieren läßt. Compt. rend. **120**, 98, 150, 188 u. 498, 1895. Bull. soc. chim. [3] **13**, 322. 1895.
293) J. Thomsen, Berl. Ber. **11**, 2044, 1878. — v. Zotta, loc. cit. 289) und Becher, J.-Ber. 1887, 383.
294) Donnini, Gazz. chim. ital. **24**, I, 219, 1894.
295) z. B. Souchay, Ztschr. anal. Chem. **7**, 78, 1868.
296) Compt. rend. **128**, 710, 1899. Ann. chim. phys. [5] **4**, 187 u. 191, 1875.
297) Immerwahr, Ztschr. f. Elektroch. **7**, 482, 1901.
298) Vergl. z. B. v. Berg, Ztschr. anal. Chem. **26**, 23, 1887. — Pouget, Compt. rend. **129**, 47, 1899.
299) Schneider, J. pr. Chem. [2] **8**, 33, 1873.
299a) Bull. soc. chim. **49**, 452—457.
299b) Ber. **37**, 11—16.
299c) Chem. Zeitg. **28**, 357—358.
300) Margottet, Compt. rend. **84**, 1293, 1877.
301) Fonzes-Diacon, Compt. rend. **130**, 832, 1900 und Bull. soc. chim. [3] **23**, 366, 1900.
302) Fabre, Ann. chim. phys. [6] **10**, 529, 1887.
303) Fabre, Ann. chim. phys. [4] **21**, 52, 1870.
304) Frankland, Phil. Mag. [4] **15**, 149, 1858.
305) Warren, J.-Ber. 1887, 2516.
306) Curtius u. Rissom, J. pr. Chem. [2] **58**, 292, 1898.
307) Lieb. Ann. **100**, 99, 1856.
308) Renault, Ann. chim. phys. [4] **9**, 162, 1866. Compt. rend. **76**, 283, 1873.
309) Vigier, J.-Ber. 1861, 116. — Schrötter, J.-Ber. 1849, 249; besonders Emmerling, Berl. Ber. **12**, 154, 1879.
310) Berl. Ber. **4**, 352, 1871.
311) Spring, Berl. Ber. **16**, 324, 1883.
312) Descamps, Compt. rend. **86**, 1066, 1878.
312a) J.-Ber. 1854, 359; 1855, 389; vergl. dazu Heycock u. Neville, J. Chem. Soc. **71**, 383, 1897.
312b) Cl. Winkler, J. pr. Chem. **91**, 200, 1864; vergl. auch Vigoureux, Ann. chim. phys. [7] **12**, 159, 1897. Compt. rend. **123**, 116, 1896.

313) Berl. Ber. **35**, 1416, 1902; vergl. auch Mylius u. Funk, Berl. Ber. **30**, 1718, 1897.
314) Ann. chim. phys. **46**, 305, 1831.
315) Dufet, Bull. soc. minéral. **10**, 77, 1887.
316) Ortloff, Ztschr. phys. Chem. **19**, 211, 1896.
317) Pogg. Ann. **52**, 89, 1841.
318) Gilb. **41**, 256, 1812.
319) Pogg. Ann. **44**, 563, 1838.
320) Ann. chim. phys. [6] **21**, 163, 1890.
321) Berl. Ber. **30**, 1718, 1897.
322) Berl. Ber. **1**, 73, 1868. — Pogg. Ann. **134**, 511, 1868. — Andere Formeln bei Langlois, Ann. chim. phys. [3] **34**, 269, 1852 und J. pr. Chem. **56**, 36, 1852.
322a) Schweigg. **60**, 330, 1830.
323) Nach Grailich u. v. Lang, Wien. Akad. Ber. **27**, 23, 1857. — Andere Daten, z. T. kristalloptische, vergl. Topsoe u. Christiansen, Ann. chim. phys. [5] **1**, 1, 1874. — Sénarmont, Ann. chim. phys. [3] **33**, 406, 1851; Pogg. Ann. **86**, 35, 1852.
324) Filhol, Ref. Lieb. Ann. **64**, 155, 1848.
325) Schiff, Lieb. Ann. **107**, 72, 1858.
326) Joule u. Playfair; vergl. Schroeder, J. pr. Chem. [2] **19**, 274, 1879.
327) Buignet, J.-Ber. 1861, 15.
328) Pape, J.-Ber. 1863, 51; vergl. auch Kopp, Lieb. Ann. Suppl. III, 289, 1864/65.
329) Tilden, J. Chem. Soc. **45**, 266, 1884; J.-Ber. 1884, 178.
330) Lecoq de Boisbaudran, Ann. chim. phys. [4] **18**, 263, 1869.
331) Hollmann, Ztschr. phys. Chem. **40**, 574, 1902.
332) Th. U. III, 275, 1883.
333) Pogg. Ann. **56**, 597, 1842. [[3] **2**, 502, 1889.
334) Marignac, J.-Ber. 1855. 389. — Wyrouboff, Bull. soc. min. **12**, 306; Bull.
335) Ann. chim. phys. [3] **16**, 246, 1846.
336) Compt. rend. **115**, 173, 1892.
337) Pogg. Ann. **38**, 132, 1836; vergl. auch Löwel, Ann. chim. phys. [3] **43**, 405, 1855; Cohen, Ztschr. phys. Chem. **34**, 181, 1900.
338) Ann. chim. phys. [6] **21**, 511, 1890.
339) Schroeder, J. pr. Chem. [2] **19**, 274, 1879.
340) Favre u. Valson, J.-Ber. 1873, 73.
341) Graham, Pogg. Ann. **38**, 132, 1836.
342) Callendar u. Barnes, Proc. Roy. Soc. **62**, 147, 1897. — Cohen, Ztschr. phys. Chem. **34**, 179, 1900. — W. Euler, Ztschr. anorg. Chem. **25**, 262, 1900.
343) Gay-Lussac, Ann. chim. phys. **63**, 432, 1836; J. pr. Chem. **11**, 64, 1837.
344) Vergl. Kopp, Lieb. Ann. Suppl. III, 289, 1864/65.
345) Schulten, Compt. rend. **107**, 405, 1888.
346) Ann. chim. phys. [6] **21**, 540, 1890.
347) Wied. Ann. **23**, 607, 1884; **26**, 417, 1885; **31**, 204 u. 1040, 1887; Ztschr. phys. Chem. **2**, 546, 1888; **19**, 150, 1896.
348) J. pr. Chem. [2] **9**, 346, 1874 u. Pogg. Jubelband 481, 1874.
349) Ztschr. phys. Chem. **13**, 506, 1894.
350) Ztschr. phys. Chem. **1**, 1, 1887.
351) Ann. chim. phys. [3] **8**, 463, 1843.
352) Lieb. Ann. **95**, 193, 1855.
353) J.-Ber. 1854, 296.
354) J. pr. Chem. **98**, 147, 1866 u. **103**, 117, 1868.
355) Ann. chim. phys. [7] **2**, 551, 1894; Compt. rend. **106**, 207 u. 740, 1887.
356) Scheikund. Verhandelingen 1864, 74, vgl. 358).
357) J.-Ber. 1884, 178.
358) Vgl. Comey, Dict. of Solubilities.
359) Proc. Roy. Soc. **62**, 147, 1897; J. phys. Chem. **4**, 1, 1900.
360) Ztschr. phys. Chem. **34**, 179, 1900
361) Cohen u. Büchner, Versl. Amst. Ak. **9**, 560, 1900.
362) Pogg. Ann. **6**, 192, 1826.
363) Wied. Ann. **17**, 572, 1882.
364) Ztschr. phys. Chem. **14**, 75, 1894 u. **25**, 304, 1898; vergl. auch Barnes u. Cooke, J. phys. Chem. **6**, 79 u. 172, 1902.

365) Cohen, Ztschr. phys. Chem. **31**, 164, 1899.
366) Versl. Amst. Ak. **7**, 400, 497, 1890.
367) Ztschr. phys. Chem. **30**, 165, 1899.
368) Ztschr. phys. Chem. **34**, 179, 1899.
369) Th. U. III, 139, 1883.
370) Proc. Roy. Soc. **20**, 144, 1872.
371) Wied. Ann. **65**, 926, 1898.
372) Barnes, J. phys. Chem. **4**, 1, 1900.
373) Carhart, Phys. Rev. **12**, 129, 1901 nach Ztschr. phys. Chem. **41**, 120, 1902. — Da die Untersuchungen der letzten Zeit hinreichend Klarheit geschaffen haben, so bedarf es einer Diskussion älterer Angaben nicht. Es werden daher hier nur die wichtigsten Abhandlungen zitiert werden und im übrigen sei auf die Monographie von W. Jaeger: Die Normalelemente, Halle [1902] verwiesen. Hier seien genannt: Kahle, Wied. Ann. **51**, 174, 1884; **59**, 573, 1896; **67**, 35, 1899. — Jaeger u. Kahle, Wied. Ann. **65**, 926, 1898. — Jaeger, Wied. Ann. **63**, 354, 1897; Ztschr. f. Elektrochem. **8**, 485, 1902. — Cohen, Ztschr. phys. Chem. **34**, 65 u. 619, 1900; **28**, 723, 1897. — Barnes, J. phys. Chem. **4**, 1, 1900. — Callendar u. Barnes, Proc. Roy. Soc. **62**, 117, 1897. — Barnes u. Cooke, J. phys. Chem. **6**, 172, 1902. — Carhart, Phys. Rev. **12**, 129, 1901; Phil. Mag. [5] **28**, 420, 1889. — Carhart u. Guthe, Phys. Rev. **9**, 288, 1899. — Glazebrook u. Skinner, Phil. Trans. **183**, 567, 1892. — Threlfall u. Pollock, Phil. Mag. [5] **28**, 353, 1889. — Marek, Drud. Ann. **1**, 617, 1900. — W. Jaeger, Drud. Ann. **14**, 726, 1904.
374) Außer den besonders genannten vergl. Nicol, J.-Ber. 1883, 57. — Mc Gregor, J.-Ber. 1887, 78. — Favre u. Valson, J.-Ber. 1874, 92. — Wright u. Thompson, Phil. Mag. [5] **17**, 282, 1884. — Ostwald, Wied. Ann. **2**, 429, 1877. — Ferner: Gerlach, J.-Ber. 1866, 129. — Regnauld, J.-Ber. 1864, 99. — Schiff, Lieb. Ann. **110**, 72, 1858. — Mc Gregor, Beibl. **14**, 728, 1890. — Charpy, Ann. chim. phys. [6] **29**, 1, 1893.
375) Kohlrausch u. Hallwachs, Wied. Ann. **53**, 27, 1894; vergl. auch Wied. Ann. **50**, 118, 1893. Ferner Ostwald, Journ. pr. Ch. [2] **16**, 385, 1877.
376) Gerlach, Ztschr. anal. Chem. **8**, 260, 1869.
377) Barnes u. Scott, J. phys. Chem. **2**, 542, 1898.
378) Ley, Berl. Ber. **30**, 2194, 1897 u. Ztschr. phys. Chem. **30**, 225, 1899.
379) Carrara u. Vespignani, Gazz. chim. ital. **30**, II, 35, 1900.
380) Wied. Ann. **34**, 307, 1888.
381) Ref. Ztschr. phys. Chem. **2**, 46, 1888; vergl. auch Konowalow, Wied. Ann. **31**, 145, 1887. — Tammann, Wied. Ann. **33**, 265, 1888. — Emden, Wied. Ann. **31**, 145, 1887. — Moser, Berl. Akad. Ber. 1878, 868. — Schüller, Beibl. **15**, 192, 1891.
382) J. phys. Chem. **5**, 348, 1901.
383) Raoult, Compt. rend. **98**, 1047 u. Ann. chim. phys. [6] **2**, 84, 1884; [6] **4**, 407, 1885. — Ztschr. phys. Chem. **2**, 489, 1888. — Arrhenius, Ztschr. phys. Chem. **1**, 636, 1887; **2**, 497, 1888. — Kahlenberg, J. phys. Chem. **5**, 348, 1901. — Hausrath, Diss. Göttingen 1901 u. Drud. Ann. **9**, 522, 1902. — De Coppet vgl. Journ. phys. Chem. **8**, 531, 1904.
384) Bruni, Gazz. chim. ital. **27**, I, 537, 1897.
385) Vergl. Kohlrausch, Wied. Ann. **26**, 196, 1885. — Beetz, Pogg. Ann. **117**, 1, 1862. — Kohlrausch, Wied. Ann. **6**, 1 u. 145, 1879. — Freund, Wied. Ann. **7**, 48, 1879. — Trötsch, Wied. Ann. **4**, 270, 1878. — Jaeger, Wien. Mtsh. **8**, 723, 1887. — Tollinger, Wied. Ann. **1**, 1, 514, 1877. — Kohlrausch, Wied. Ann. **50**, 387, 1893.
386) Moissan u. Siemens, Compt. rend. **138**, 657, 1904. Centralbl. 1904, I, 1059.
387) Kohlrausch und Grüneisen, Berl. Akad. Ber. 1904, 28. Juli.
388) Pogg. Ann. **106**, 337, 1859. Andere Messungen bei Daniell und Miller, Pogg. **64**, 18, 1844. — Chassy, Ann. Chim. Phys. [6] **21**, 241, 1890. — Straneo, ref. Zeitschr. phys. Chem. **44**, 640, 1903.
389) Wied. Ann. **64**, 655, 1898. Vgl. auch Moser, Wien. Ak. Ber. IIa **92**, 652, 1885.
390) Drud. Ann. **6**, 315, 1901.
391) Berl. Akad. Ber. 1901, 1026. Wied. Ann. **26**, 196, 1885.
392) Berl. Akad. Ber. 1901, 31. Oktober. Wied. Ann. **26**, 196, 1885.
393) Journ. Phys. Chem. **5**, 348, 1901.
394) Fink, Wied. Ann. **26**, 481, 1885.

395) Tammann, Ztschr. phys. Chem. **14**, 441, 1894; vergl. ferner Barus, J.-Ber. 1890, 260. — Tammann, Ztschr. phys. Chem. **20**, 16, 1896. — Piesch, Wien. Akad. Ber. IIa, **103**, 784, 1894.
396) Wied. Ann. **37**, 172, 1889.
397) Arrhenius, Ztschr. phys. Chem. **9**, 493, 1892.
398) Wolf, Ztschr. phys. Chem. **40**, 251, 1902.
399) Labendzinski, Diss. Breslau 1904 und Ztschr. f. Elektr. **10**, 77, 1904.
400) B. Neumann, Ztschr. phys. Chem. **14**, 218, 1899, fand 1,084.
401) Phil. Mag. [5] **17**, 282, 1884; **19**, 1, 102, 197, 1885. — Vergl. auch Paschen, Wied. Ann. **41**, 42 u. 177, 1890. — Moser, Wien. Akad. Ber. **92**, 2, 1885.
402) Cohen und Commelin, Ztschr. f. Elektr. **9**, 431, 1903; s. a. Beetz, Wied. Ann. **26**, 15, 1885. — Wright nnd Thompson, loc. cit. — G. Meyer, Wied. Ann. **53**, 265, 1888. — J. Thomsen, Wied. Ann. **11**, 259, 1880 und Th. U. — Kittler, Wied. Ann. **17**, 865, 1882. — Cattaneo, Beibl. **12**, 374, 1888.
403) Vergl. Goodwin, Ztschr. phys. Chem. **13**, 366, 1894.
404) C. r. **90**, 917, 1880.
405) Wied. Ann. **30**, 539, 1887.
406) Wied. Ann. **24**, 634, 1885 und **40**, 460, 1890.
407) Wied. Ann. **37**, 457, 1889; ferner H. Jahn, Ztschr. phys. Chem. **18**, 399, 1895. — Hagenbach, Wied. Ann. **53**, 463, 1894. — Gill, Wied. Ann. **40**, 13, 1890. — Bagard, C. r. **114**, 980, 1892 und **116**, 27, 1893. — Andere Temperaturkoeffizienten für Elektroden zweiter Art finden sich bei Goodwin, loc. cit., Gockel, Wied. Ann. **50**, 700, 1893.
408) Drud. Ann. **6**, 315, 1901.
409) Ref. Ztschr. phys. Chem. **41**, 121, 1902.
410) Phil. Mag. [5] **44**, 392, 1897. Dieselbe Methode benutzte Brümmer, Beibl. **28**, 87, 1904.
411) Wied. Ann. **17**, 353, 1882.
412) Wied. Ann. **2**, 161, 1877.
413) Pogg. Ann. **160**, 373, 1877.
414) Journ. prakt. Chem. [2] **31**, 177, 1885. — Andere Autoren sind: Valson, Ann. chim. phys. [4] **20**, 376, 1870 und C. r. **74**, 104, 1872. — Sentis, C. r. **118**, 1132, 1894. — Klupathy, Beibl. **12**, 750, 1888.
415) Wied. Ann. **18**, 271, 1883; s. a. Grotrian, Pogg. Ann. **160**, 254, 1877.
416) J. Wagner, Ztschr. phys. Chem. **5**, 35, 1890; vergl. ferner Arrhenius, Ztschr. phys. Chem. **1**, 285, 1887.
417) L. Großmann, Wied. Ann. **18**, 131, 1883.
418) Wied. Ann. **64**, 759, 1898; vergl. auch Graham, J.-Ber. 1851, 7. — Col man Phil. Mag. [5] **23**, 1, 1887. — Weber, Wied. Ann. **7**, 469, 1879. — Thovert, Ann. chim. phys. [7] **26**, 366, 1902.
419) Tietzen-Hennig, Wied. Ann. **35**, 467, 1888.
420) Dijken, Ztschr. phys. Chem. **24**, 96, 1897.
421) Wied. Ann. **47**, 380, 1892 und **53**, 10, 1894; ferner Valson, C. r. **76**, 224, 1873. — Gladstone und Hibbert, Journ. Chem. Soc. **67**, 831, 1895. — Walter, Wied. Ann. **38**, 107, 1889.
422) Beibl. **8**, 750, 1888.
423) Thomsen, Th. U. III, 37 und 139, 1883; vergl. auch Wright und Thompson, Phil. Mag. [5] **17**, 377, 1884. Favre und Valson, J.-Ber. 1873, 73.
424) Thomsen, Th. U. I, 135ff., 1882.
425) Graetz, Wied. Ann. **18**, 92, 1883; ferner Weber, Wied. Ann. **10**, 304 und 472, 1880. — Bredig, Ztschr. phys. Chem. **23**, 546, 1897.
426) De Launoy, Ztschr. phys. Chem. **18**, 464, 1895.
427) Forch, Wied. Ann. **55**, 119, 1895.
428) Ann. chim. phys. [5] **8**, 410, 1876.
429) Schiff, Lieb. Ann. **118**, 365, 1861.
430) Lobry de Bruyn, Ztschr. phys. Chem. **10**, 784, 1892. — Rec. Trav. Pays-Bas. **11**, 112, 1892.
431) Ztschr. phys. Chem. **19**, 565, 1896.
432) Vergl. S. 362; vergl. auch Quincke, Drud. Ann. **9**, 1, 1902.
433) Seubert, J.-Ber. 1891, 559.

434) Denigès, Bull. [3] **7**, 570, 1892.
435) Berthier, Ann. chim. phys. [3] **7**, 81, 1843.
436) C. r. **16**, 1071, 1843.
437) Pogg. Ann. **67**, 252, 1846.
438) Lieb. Ann. **50**, 283, 1844.
439) Ann. d. mines [5] **12**, 37, 1857.
439a) Aus ZnO und SO_2 bildet sich in der Hitze keine Verbindung (Schiff, Lieb. Ann. **117**, 94, 1860).
440) Pogg. Ann. **116**, 470, 1862; s. ferner Koene, Pogg. Ann. **63**, 245 und 431, 1844; Mitscherlich, Pogg. Ann. **8**, 442, 1826.
440a) Fordos u. Gélis, Ann. chim. phys. [3] **8**, 350, 1843.
441) Topsoë, J.-Ber. 1872, 163.
442) Lieb. Ann. **246**, 296, 1888.
443) Thomsen, Th. U. III, 201 u. 275, 1883.
444) Curtius u. Henkel, J. pr. Chem. [2] **37**, 147, 1888.
445) Mitscherlich, Pogg. Ann. **11**, 328, 1827; **12**, 144, 1828.
446) Kopp, Berl. Ber. **12**, 903, 1879.
447) Topsoë u. Christiansen, Ann. chim. phys. [5] **1**, 1, 1874. Pogg. Ann. Erg.-Band **6**, 499, 1873. — Schroeder, J. pr. Chem. [2] **19**, 275, 1879.
448) Butzureano, Ann. chim. phys. [6] **18**, 289, 1889.
449) Ann. chim. phys. [5] **18**, 335, 1879.
450) Laws, J.-Ber. 1877, 43.
451) Ordway, J.-Ber. 1859, 113. — Tilden, J.-Ber. 1884, 178.
452) Th. U. III, 275, 1883.
453) Ann. chim. phys. [7] **7**, 421, 1896.
454) s. auch Graham; Müller-Erzbach, Berl. Ber. **19**, 2876, 1886. — Vogel u. Reischauer, J.-Ber. 1859, 196.
455) Ztschr. anorg. Chem. **20**, 398, 1899; vergl. auch Mylius u. Funk, Berl. Ber. **30**, 1718, 1897.
456) J. pr. Chem. [2] **5**, 292, 1872.
457) J. phys. Chem. **2**, 545, 1898; vergl. auch Oudemans, Ztschr. anal. Chem. **7**, 419, 1868 für 14°. — Ostwald, Wied. Ann. **2**, 429, 1877 für 20°; Journ. pr. Ch. [2] **16**, 385, 1877.
458) Andere Daten bei Freund, Wied. Ann. **7**, 48, 1879; ferner vergl. Bouty, Ann. chim. phys. [6] **3**, 433, 1884; **14**, 36, 1888. Über den Druckeinfluß auf die Leitfähigkeit vergl. Piesch, Wien. Akad. Ber. IIa, **103**, 784, 1894. Wirkung von Zusätzen: Arrhenius, Ztschr. phys. Chem. **9**, 487, 1892.
459) Ref. Ztschr. phys. Chem. **2**, 45, 1888.
460) Wied. Ann. **34**, 307, 1888.
461) Labendzinski, Diss. Breslau und Ztschr. f. Elektrochem. **10**, 77, 1904. Ältere Messungen vergl. Neumann, Ztschr. phys. Chem. **14**, 212, 1894 und Tower, Ztschr. phys. Chem. **20**, 205, 1896.
462) J.-Ber. 1859, 196.
463) Compt. rend. **90**, 917, 1880.
464) Wied. Ann. **30**, 539, 1887.
465) C. L. Weber, Ztschr. phys. Chem. **4**, 187, 1889. Die Überführungsmessungen von Chassy, Ann. chim. phys. [6] **21**, 241, 1890 beziehen sich auf Gemische und sind zurzeit unverwertbar.
466) Ztschr. phys. Chem. **5**, 40, 1890 und Wied. Ann. **18**, 270, 1883.
467) Thomsen, Th. U. I, 351, 1882.
468) Thomsen, Th. U. III, 37, 1883.
469) Thomsen, J. pr. Chem. [2] **17**, 170, 1878.
470) Marignac, Ann. chim. phys. [5] **8**, 410, 1876.
471) Walker u. Aston, J. Chem. Soc. **67**, 576, 1895.
472) Dijken, Zeitschr. phys. Ch. **24**, 97, 1897. Weitere Messungen ohne Temperaturangabe siehe 100a). Über Absorptionsspektra vgl. Hartley, Journ. Ch. Soc. **81**, 556, 1902 und **83**, 221, 1903.
473) Matuschek, Centralbl. 1902, I, 1266; II, 85.
474) Hampe, Lieb. Ann. **125**, 344, 1863. J. pr. Chem. **90**, 376, 1863. — S. auch F. Vogel, Ztschr. anorg. Chem. **35**, 400, 1903. — Terreil, Bull. soc. chim. [3] **7**, 553, 1892.

475) Lieb. Ann. **143**, 356, 1867.
476) Demel, Berl. Ber. **12**, 1171, 1879.
477) Friedel, Berl. Ber. **9**, Ref. 794, 1876. — Friedel u. Sarasin, J.-Ber. 1892, 519; ferner Debray, Compt. rend. **52**, 46, 1861; **59**, 40, 1864. Ann. chim. phys. [4] **9**, 162, 1866.
478) Bull. soc. chim. [3] **2**, 300, 1889.
479) Heintz, Lieb. Ann. **143**, 356, 1867.
480) Chem. News **22**, 61, 1870.
481) Compt. rend. **34**, 795, 1852.
482) Colson, Compt. rend. **126**, 1137, 1898.
483) Immerwahr, Ztschr. f. Elektroch. **7**, 482, 1901.
484) Zuerst ist dieses Verfahren von Tamm benutzt worden, vergl. Chem. News **24**, 148, 1871; ferner s. Dakin, Ztschr. anal. Chem. **39**, 273, 1900. — M. Austin, Ztschr. anorg. Chem. **21**, 212, 1899.
485) Schwarzenberg, Lieb. Ann. **65**, 151, 1848.
486) Berl. Ber. **6**, 1465, 1873.
487) Ann. chim. phys. [3] **45**, 107, 1855.
488) Lewis, J.-Ber. 1877, 45.
489) Stromeyer, Schweigg. **58**, 129, 1830.
490) Pogg. Ann. **78**, 258 u. 350, 1849.
491) J. pr. Chem. [2] **45**, 421, 1892.
492) Glatzel, vergl. Knorre, Ztschr. anorg. Chem. **24**, 376, 1900.
493) Pogg. Ann. **131**, 263 u. 359, 1867; **132**, 480, 1867. — J. pr. Chem. **100**, 19 u. **101**, 184, 1867. — Das Verfahren stammt von H. Rose, Pogg. Ann. **9**, 32, 1827, und dieser erhielt auch dasselbe Produkt. Ferner vergl. Drawe, Berl. Ber. **21**, 3401, 1888. — Reinitzer u. H. Goldschmidt, J.-Ber. 1880, 274.
494) Würtz, Compt. rend. **21**, 151, 1845. — Ann. chim. phys. [3] **16**, 195, 1846. — Lieb. Ann. **58**, 53, 1846. — Ferner s. H. Rose, Pogg. Ann. **12**, 92, 1828. — Beckenkamp, Centralbl. 1903, II, 863.
495) Nye, Berl. Ber. **12**, 1398, 1879.
496) Friedel, Berl. Ber. **9**, 794, 1876, (Ref.).
497) Schulten, Bull. soc. chim. [3] **2**, 300, 1889.
498) J. pr. Chem. **104**, 162, 1868 u. Berl. Ber. **12**, 1446, 1879.
499) Berl. Ber. **12**, 1279, 1879.
500) Vergl. auch Debray, Compt. rend. **59**, 40, 1864. — Coloriano, Compt. rend. **103**, 273, 1886.
501) Lefèvre, Compt. rend. **110**, 405, 1890.
502) Salkowski, loc. cit.; Demel, loc. cit.
503) Compt. rend. **103**, 273, 1886.
504) Lewis, J.-Ber. 1877, 45.
505) Compt. rend. **62**, 692, 1866.
506) Compt. rend. **67**, 1124, 1868.
507) Compt. rend. **62**, 695, 1866.
508) Reichard, Berl. Ber. **27**, 1032, 1894 u. **31**, 2167, 1898. — Stavenhagen, J. pr. Chem. [2] **51**, 21, 1895. — Bloxam, J.-Ber. 1862, 160.
509) Pogg. Ann. **86**, 450, 1852.
510) Berl. Ber. 17, 3044, 1889.
511) Bull. soc. chim. [3] **21**, 57, 1899.
512) Kopp, Pogg. Ann. **52**, 264, 1841; vergl. auch Ortloff, Ztschr. phys. Chem. **19**, 215, 1896.
513) Kopp, loc. cit. — Schroeder, J.-Ber. 1879, 506.
514) z. B. Kraut, Ztschr. anorg. Chem. **13**, 1, 1897, der jedoch die chemische Individualität seiner Präparate durchaus nicht bestimmt behauptet. — Terreil, Compt. rend. **49**, 553, 1859. — H. Rose, Pogg. Ann. **85**, 107, 1852. — Moody, C. Bl. 1904 I. 153.
515) Ann. chim. phys. **29**, 284, 1825.
516) J. pr. Chem. **102**, 236, 1867; vergl. auch Cossa, Gazz. chim. ital. **1**, 43, 1871.
516a) Journ. pr. Ch. **44**, 247, 1867.
517) Ann. chim. phys. [5] **4**, 168, 1875.
518) Immerwahr, Ztschr. f. Elektroch. **7**, 482, 1901.
519) Dana nach Ortloff, Ztschr. phys. Chem. **19**, 224, 1896.

520) Retgers, Ztschr. phys. Chem. **16**, 623, 1895.
521) Rinne, Ztschr. phys. Chem. **16**, 536, 1895.
522) Monheim, J.-Ber. 1847/48, 1187.
523) Grailich u. v. Lang, Wien. Akad. Ber. **27**, 42, 1857. Über verschiedene andre Messungen vergl. Schrauf, Wien. Akad. Ber. **38**, 789, 1860. — Rammelsberg, Pogg. Ann. **72**, 97, 1847. — Köhler, Pogg. Ann. **17**, 149, 1829.
524) Deville u. Caron, Compt. rend. **46**, 764, 1858. — Deville, Compt. rend. **52**, 1304, 1861. — Daubrée, Compt. rend. **39**, 137, 1854.
525) Gorgeu, Compt. rend. **104**, 122, 1887.
526) H. Traube, Berl. Ber. **26**, 2735, 1893.
527) Ouvrard, Compt. rend. **130**, 335, 1900.
528) Mallard, Compt. rend. **105**, 1260, 1887.
529) J.-Ber. 1891, 458 über ein Salz mit noch mehr Bor vgl. Holdermann, C.-Bl. 1905 I, 140.
530) z. B. Rose, Pogg. Ann. **88**, 299, 1852.
531) Compt. rend. **116**, 1446, 1893; **118**, 1256, 1894; **119**, 72, 1894.
532) Preis, Lieb. Ann. **257**, 201, 1890.
533) Glatzel, Ztschr. anorg. Chem. **4**, 194, 1893.
534) Friedel, Compt. rend. **119**, 262, 1894. — Ferrand, Compt. rend. **122**, 622 u. 888, 1896; Ann. chim. phys. [7] **17**, 424, 1899; Bull. [3] **13**, 116, 1895.
535) Pogg. Ann. **52**, 233, 1841.
536) Compt. rend. **129**, 103, 1899.
537) Heusser, Pogg. Ann. **83**, 58, 1851. — Handl, Wien. Akad. Ber. **62**, 747, 1861.
538) Schroeder, Berl. Ber. **14**, 23, 1882; **8**, 199, 1875; ferner vergl. Howard Breen, Berl. Ber. **12**, 1399, 1879.
539) Berthelot, Compt. rend. **77**, 24, 1873. — Ann. chim. phys. [5] **4**, 90, 1875.
540) Calame, Ztschr. phys. Chem. **27**, 405, 1898.
541) Seitz, Wied. Ann. **64**, 759, 1898.
542) Rammelsberg, Pogg. Ann. **90**, 25, 1853. — Bödeker, J.-Ber. 1860, 17. — Lutschak, Berl. Ber. **5**, 30, 1872.
543) Franchimont, Berl. Ber. **12**, 12, 1879. — Ley, Ztschr. phys. Chem. **30**, 243, 1899. — Reitzenstein, Ztschr. anorg. Chem. **32**, 311, 1902. Daselbst zitiert Dibbits, Maandblad v. Natuurw. 1872 und Berthelot, Ann. chim. phys. [4] **30**, 190, 1875.
544) Peter u. de Rochefontaine, Bull. [2] **42**, 573, 1884; J.-Ber. 1884, 1093.
545) Villiers, Compt. rend. **85**, 756, 1877.
546) Schroeder, Berl. Ber. **14**, 1610, 1881; vergl. auch Bödeker 542, Favre u. Valson, J.-Ber. 1874, 95.
547) Compt. rend. **77**, 24, 1873. — Ann. chim. phys. [5] **4**, 90, 1875.
548) Favre u. Valson, J.-Ber. 1874, 95; ferner Regnauld, J.-Ber. 1864, 99.
549) Calame, Ztschr. phys. Chem. **27**, 406, 1898. — H. Goldschmidt u. Syngros, Ztschr. anorg. Chem. **5**, 134, 1894.
550) Guthrie, J.-Ber. 1878, 56.
551) Ley, Ztschr. phys. Chem. **30**, 244, 1899.
552) Piesch, Wien. Akad. Ber. IIa, **103**, 784, 1894.
553) Labendzinski, Elektrochem. Ztschr. **10**, 77, 1904 und Diss. Breslau 1904.
554) B. Neumann, Ztschr. phys. Chem. **14**, 272, 1894; ferner vergl. Braun, Wied. Ann. **16**, 577, 1882; **17**, 573, 1882. — Mauri, N. Cim. [4] **7**, 196, 1898, nach Z. phys. Ch. **27**, 376, 1898.
555) Labendzinski, Zeitschr. f. Elektroch. **10**, 77, 1904.
556) Compt. rend. **90**, 917, 1880; vergl. dazu Gockel, Wied. Ann. **24**, 634, 1885 und **40**, 461, 1890. — Foussereau, Compt. rend. **104**, 1265, 1887.
556a) Seitz, Wied. Ann. **64**, 759, 1898.
557) Marignac, Ann. chim. phys. [5] **8**, 410, 1876.
558) Thomsen, Th. U. III, 38, 1883.
559) Thomsen, Th. U. I, 356, 1882.
560) Kannonikoff, Beibl. **8**, 493, 1884.
561) Krug u. Elroy, J.-Ber. 1892, 1554.
561a) Pogg. Ann. **38**, 144, 1836.
561b) Wilson, Berl. Ber. **12**, 1398, 1876.
562) Ann chim. phys. [5] **4**, 108, 1875.

563) J. pr. Chem. [2] 23, 209 u. 523, 1881.
564) F. Kohlrausch, Ztschr. phys. Chem. 44, 244, 1903.
565) Berl. Ber. 19, 897, 1886.
566) Ann. chim. phys. [7] 2, 33, 1894; vergl. auch v. Helmolt, Ztschr. anorg. Chem. 3, 135, 1893.
567) Compt. rend. 102, 1068, 1886. — Ann. chim. phys. [6] 17, 370, 1889.
568) Hantzsch, Ztschr. anorg. Chem. 30, 318, 1902.
569) Pierre, Ann. chim. phys. [3] 16, 248, 1846 und Compt. rend. 21, 1426, 1845.
570) Rammelsberg, Pogg. Ann. 94, 508, 1855; vergl. auch Marignac, Ann. mines [5] 12, 15, 1857.
571) Schiff, Lieb. Ann. 108, 88, 1859.
572) Kopp, Lieb. Ann. Suppl. II, 289, 1864/65.
573) Rüdorff, Berl. Ber. 21, 4 u. 3044, 1888.
574) Vergl. Jones u. Knight, Am. Chem. J. 22, 110, 1899.
575) Jones u. Ota, Am. Chem. J. 22, 8, 1899. Die Reduktion auf rez. Ohm ist durch Multiplikation der Zahlen mit 1,066 ausgeführt worden.
576) Ztschr. f. Elektroch. 10, 77, 1904 und Diss. Breslau 1904; vergl. auch Immerwahr, Ztschr. f. Elektroch. 7, 482, 1901.
577) Marignac, Ann. mines [5] 12, 15, 1857.
578) z. B. von Berthelot u. André, Ann. chim. phys. [6] 11, 308, 1887. — André, Compt. rend. 94, 963, 1882. Ann. chim. phys. [6] 3, 86, 1884. — Dehérain, Compt. rend. 52, 734, 1861. — Hautz, Lieb. Ann. 66, 287 u. 289, 1848.
579) Ztschr. anorg. Chem. 37, 199, 1903. — Die gleichen beiden Salze erhielt auch Base, Am. Chem. J. 20, 660, 1898.
580) Ann. chim. phys. [3] 16, 249, 1846; s. a. Divers, Chem. News 42, 13 u. 259, 1882.
581) Lieb. Ann. 108, 88, 1859.
582) J.-Ber. 1860, 17.
583) J.-Ber. 1884, 79.
584) Pogg. Ann. 94, 509, 1855.
585) Ann. des mines [5] 12, 1, 1857. —
586) Berl. Ber. 8, 9, 1875.
587) Ztschr. anorg. Chem. 5, 275, 1894. Am. Journ. Sc. [3] 46, 431, 1893.
588) Warner, Chem. News 27, 271 u. 28, 186, 1873.
89) J.-Ber. 1860, 17.
590) Compt. rend. 96, 104, 1883. Ann. chim. phys. [6] 3, 66, 1884.
591) Am. Chem. J. 22, 110, 1899.
592) Die Reduktion ist durch Multiplikation mit 1,066 ausgeführt.
593) Wells u. Campbell, Ztschr. anorg. Chem. 5, 275, 1894. Am. Journ. Sc. [3] 46, 431, 1893.
594) Pogg. Ann. 38, 665, 1836 und 43, 665, 1838.
595) Ztschr. anorg. Chem. 5, 275, 1899. J. americ. Soc. [3] 46, 431, 1893.
596) Immerwahr, Elektrochem. Ztschr. 7, 482, 1901.
597) Pogg. Ann. 38, 371, 1836.
598) Loebe, Diss. Berlin 1902; Sharwood, J. Am. Chem. Soc. 25, 570, 1903.
599) Kopp, Lieb. Ann. Suppl. III, 289, 1864/65.
600) Berthelot, C. r. 128, 640, 711, 1899; Ann. chim. phys. [7], 17, 467, 1899.
601) Wöhler, Lieb. Ann. 89, 376.
602) Fresenius u. Haidlen, Lieb. Ann. 43, 134, 1842.
603) Berl. Ber. 36, 3400, 1903. — Andere Potentialmessungen liegen vor von Hittorf, Ztschr. phys. Chem. 10, 619, 1892; Immerwahr, Ztschr. f. Elektr. 7, 482, 1901; Morgan, Z. ph. Ch. 17, 513, 1895.
604) Ztschr. f. Elektr. 7, 874, 1901.
605) Ztschr. anorg. Chem. 23, 374, 1900.
606) Pogg. Ann. 42, 112, 1837.
607) Diss. Berlin 1902.
608) J. Am. Chem. Soc. 25, 570, 1903.
609) Berl. Ber. 11, 91, 1878.
610) Berl. Ber. 2, 589, 1869; vergl. auch Rammelsberg, Pogg. Ann. 42, 112, 1837.
611) Diss. Berlin 1902.

612) Ztschr. anorg. Chem. **23**, 374, 1900.
613) Am. Chem. Journ. **28**, 268, 1902.
614) Cleve, J.-Ber. 1864, 305.
615) R. Cohn, Berl. Ber. **34**, 3504, 1901.
615a) Journ. pr. Ch. **28**, 492, 1843.
616) Tutton, Journ. Chem. Soc. **69**, 374, 1896; **71**, 235, 1897; Ztschr. f. Krist. **21**, 505, 1893; **27**, 138, 1897. — Perrot, C. r. **111**, 967, 1890; Arch. sc. phys. et nat. **25**, 669, 1891. — Pope, Journ. Chem. Soc. **69**, 1530, 1896. — Sénarmont, Pogg. Ann. **86**, 64, 1852.
617) Murmann u. Rotter, nach Ortloff, Ztschr. phys. Chem. **19**, 218, 1896.
618) Marignac, Ann. des mines [5] **12**, 51, 1857.
619) Pogg. Ann. **38**, 133, 1836. — s. a. Pierre C. r. **21**, 1425, 1845. — Ann. chim. phys. [3] **16**, 242, 1846.
620) Tutton, Ztschr. f. Krist. **27**, 138, 1897. — Journ. Chem. Soc. **69**, 374, 1896. — Vergl. auch Perrot, Arch. sc. phys. et nat. **25**, 669, 1891. — Joule u. Playfair, J.-Ber. 1847/48, 59. — Schiff, Lieb. Ann. **107**, 64, 1858.
621) Schroeder, J. pr. Ch. [2] **19**, 270, 1879.
622) Lieb. Ann. Suppl. III, 289, 1864|65.
623) Journ. Chem. Soc. **77**, 220, 1900.
624) Lieb. Ann. **95**, 193, 1855.
624a) Am. Chem. Journ. **27**, 455, 1902.
625) C. r. **99**, 914, 1884.
626) Bruni, Gazz. **27**, I, 537, 1897.
627) Trötsch, Wied. Ann. **41**, 273, 1890.
628) Gladstone und Hibbert, Journ. Chem. Soc. **67**, 831, 1895.
629) J. Traube, Journ. pr. Chem. [2] **31**, 177, 1885.
630) Thomsen, Th. U. III, 147, 275, 1883.
631) Pogg. Ann. **38**, 133, 1836.
632) J.-Ber. 1866, 222.
633) Keßler, C. r. **48**, 1153, 1859. — J.-Ber. 1859, 198.
634) Tomlinson, J.-Ber. 1870, 163. — Pogg. Ann. **141**, 626.
635a) Centralbl. 1898, I, 658.
635b) Compt. rend. **104**, 989, 1887.
636) Kistiakowsky, Ztschr. phys. Chem. **6**, 110, 1890.
637) Schäuffele, J. pr. Chem. **55**, 371, 1852. — Rammelsberg, Pogg. Ann. **91**, 321, 1854 und J. pr. Chem. **62**, 70, 1854. — Pierre, Ann. chim. phys. [3] **16**, 244, 1846.
638) Ztschr. phys. Chem. **40**, 576, 1902.
639) Schiff, Lieb. Ann. **107**, 73, 1858.
640) Hollmann, Ztschr. phys. Chem. **37**, 204, 1901.
641) Dufet, Compt. rend. **91**, 286, 1880. — Bull. Soc. Mineral. **12**, 22, 1889.
642) Gazz. chim. ital. **27**, I, 537, 1897.
643) v. Hauer, J. pr. Chem. **98**, 147, 1866.
643a) Vergl. Schäuffele, loc. cit. — Rammelsberg, loc. cit. — Bastick, J.-Ber. 1853, 363. — Scott, J. Chem. Soc. **71**, 566, 1897.
644) Vgl. Tutton, Zeitschr. f. Kryst. **24**, 1, 1895. — Andere krist. Daten z. B. bei Wyrouboff, J.-Ber. 1880, 187.
645) Retgers, Ztschr. phys. Chem. **15**, 561, 1894.
646) Centralbl. 1901, I, 759.
647) St. Meyer, Wien. Akad. Ber. IIa, **108**.
648) Ann. chim. phys. [3] **16**, 244, 1846.
649) Ann. chim. phys. [4] **18**, 278, 1869.
650) Schäuffele, J. pr. Ch. **55**, 371, 1852. — Rammelsberg, Pogg. **91**, 321, 1854, u. J. pr. Ch. **62**, 70, 1854.
651) Vergl. Mg-Salz.
651a) J.-Ber. 1868, 205.
652) z. B. v. Hauer, Pogg. Ann. **125**, 638, 1865. J. pr. Chem. **103**, 117, 1868. — Lecoq de Boisbaudran, Ann. chim. phys. [4] **18**, 284, 1869. — Rammelsberg, loc. cit. — Weltzien, Lieb. Ann. **91**, 293, 1854. — Lefort, Compt. rend. **26**, 186, 1848. Ann. chim. phys. [3] **23**, 100, 1848. — Scott, loc. cit. — Bloxam u. J. M. Thomson, J.-Ber. 1882, 70.

653) Retgers, Ztschr. phys. Chem. **15**, 561, 1894.
654) Ztschr. phys. Chem. **22**, 62, 1897.
655) Am. Chem. J. **26**, 418, 1901.
656) Vergl. Mg-Salz.
657) J.-Ber. 1872, 74.
658) C. r. **26**, 186, 1848.
659) v. Hauer, J. pr. Chem. **80**, 225, 1860.
660) Compt. rend. **87**, 602, 1878.
661) Lieb. Ann. **91**, 293, 1854.
662) Lieb. Ann. **94**, 57, 1855.
663) Ztschr. Krist. **28**, 394, 1896.
664) Berl. Ber. **7**, 469, 1874.
665) Vortmann u. Padberg, Berl. Ber. **22**, 2640, 1889.
666) Lieb. Ann. **246**, 296, 1888.
667) Z. anorg. Ch. **41**, 238, 1904.
667a) B. Ber. **38**, 1060, 1905 und Privatmitteilung.
668) Ztschr. Krist. **33**, 1, 1900.
669) Ann. chim. phys. [5] **1**, 1, 1874.
670) Wyrouboff, Bull. soc. min. **14**, 233, 1891. Ztschr. phys. Chem. **20**, 497, 1896.
671) Vergl. dazu Pope, J. Chem. Soc. **69**, 1530, 1896. — Tutton, J. Chem. Soc. **71**, 235, 1897.
672) Wyrouboff, loc. cit. und J.-Ber. 1892, 521.
673) Vongerichten, Lieb. Ann. **168**, 214, 1873.
674) Wohlwill, Lieb. Ann. **114**, 187, 1860.
675) Butzureano, Ann. chim. phys. [6] **18**, 289, 1889.
676) Wöhler, Lieb. Ann. **63**, 279, 1847.
677) Lang, J. pr. Chem. **86**, 301, 1862.
678) Rosenheim u. Oppenheim, Ztschr. anorg. Chem. **28**, 174, 1899.
679) Ouvrard, Compt. rend. **106**, 1730, 1888.
680) Grandeau, Ann. chim. phys. [6] **8**, 193, 1886.
681) Lieb. Ann. **145**, 53, 1868.
682) Austin, Ztschr. anorg. Chem. **21**, 212, 1899. — Clark, C.-Bl. 1897, I, 308. — Ältere Literatur bei Bette, Lieb. Ann. **15**, 129, 1835. — Heintz, Lieb. Ann. **143**, 361, 1867. — Schweikert, Lieb. Ann. **145**, 57, 1868. — Debray, C. r. **59**, 40, 1864.
683) Stone, zit. Ztschr. anorg. Chem. **4**, 155, 1889.
684) Journ. Am. Chem. Soc. **23**, 468, 1901.
685) Ouvrard, C. r. **106**, 1730, 1888.
686) J.-Ber. 1883, 318.
687) Berl. Ber. **6**, 1465, 1873.
688) Lefèvre, C. r. **110**, 405, 1890.
689) Meade, Journ. Am. Chem. Soc. **22**, 353, 1900.
690) Lossen und Voß, Lieb. Ann. **266**, 43, 1891.
691) Pogg. Ann. **83**, 58, 1851.
692) Am. Chem. Journ. **20**, 646, 1898.
693) Werner, Ztschr. anorg. Chem. **21**, 224, 1899.
694) Pogg. Ann. **123**, 350, 1864.
695) Phil. Mag. [4] **15**, 149, 1858.
696) C. r. **52**, 734, 1861.
697) J.-Ber. 1891, 560.
698) Kuriloff, ref. Ztschr. anorg. Chem. **15**, 344, 1897.
699) Ann. chim. phys. **72**, 290, 1839.
700) Berl. Ber. **20**, 743, 1887.
701) Journ. prakt. Chem. **60**, 473, 1853.
702) Lieb. Ann. **9**, 170, 1834.
703) Ann. chim. phys. [6] **3**, 66, 1884.
704) Divers, Chem. News **42**, 259, 1882. — Priwoznik, Berl. Ber. **9**, 613, 1871. — F. M. Jaeger, Berl. Ber. **35**, 3405, 1902.
705) Ann. des mines [5] **12**, 8, 1857.
706) Ann. chim. phys. **72**, 290. 1830.
707) Aun. chim. phys. [6] **3**, 66, 1884.
708) C. r. **66**, 1261, 1868.

709) Berl. Ber. **20**, 783, 1887.
710) Am. Chem. Journ. **20**, 660, 1898.
711) Chem. News **18**, 13, 1868 und Journ. prakt. Chem. **105**, 316, 1868.
712) C. r. **66**, 1261, 1868.
713) C. r. **86**, 968, 1878.
714) Pogg. Ann. **55**, 240, 1842.
715) Ann. chim. phys. [6] **3**, 66, 1884; vergl. auch Tassilly, Ann. chim. phys. [7] **17**, 92, 1899.
716) Pogg. Ann. **48**, 152, 1839.
717) loc. cit. und Bull. [3] **15**, 345, 1895.
718) Rammelsberg, Pogg. Ann. **90**, 19, 1853.
719) Varet, Ann. chim. phys. [7] **10**, 6, 1897.
720) Loebe, Diss. Berlin 1902.
721) Pogg. Ann. **56**, 74, 1842.
722) Lieb. Ann. **179**, 233, 1875.
723) Lieb. Ann. **60**, 107, 1846.
724) C. r. **100**, 639, 1885.
725) Rammelsberg, Pogg. Ann. **52**, 90, 1841.
726) Rammelsberg, Pogg. Ann. **44**, 564, 1838.
727) Ann. chim. phys. [6] **21**, 163, 1890.
728) Ann. chim. phys. **72**, 304, 1839.
729) Lieb. Ann. **149**, 73 u. 151, 1869.
730) C. r. **100**, 241, 1885.
731) Ref. Berl. Ber. **3**, 246, 1870.
732) H. Rose, Pogg. Ann. **20**, 149, 1830.
733) Dawson und Mc. Crae, Journ. Chem. Soc. **77**, 1244, 1900.
734) Vergl. auch W. Herz, Ztschr. anorg. Chem. **23**, 225 1900; ferner die Dampfdruckmessung von NH_3 über der Lösung nach Gaus, Ztschr. anorg. Chem. **25**, 236, 1900.
735) Rammelsberg, Pogg. Ann. **67**, 254, 1846.
736) Rammelsberg, Pogg. Ann. **56**, 305, 1842.
737) Rammelsberg, Pogg. Ann. **58**, 297, 1843.
738) Butzureano, Ann. chim. phys. [6] **18**, 289, 1889.
739) Lieb. Ann. **15**, 129, 1835, ferner Heintz, Lieb. Ann. **143**, 356, 1867.
740) Favre, Ann. chim. phys. [3] **10**, 478, 1844.
741) K. Hofmann, Ztschr. anorg. Chem. **14**, 277, 1897.
742) Lutschak, Berl. Ber. **5**, 30, 1872.
743) Büscher, Lieb. Ann. **151**, 234, 1869.
744) Von speziell auf diese Verbindungen gerichteten Untersuchungen seien erwähnt: Tombeck, C. r. **124**, 961 u. 1532, 1897. — Ann. chim phys. [7] **21**, 390, 1900. — C. r. **126**, 968, 1898. — Lachowicz und Bandrowski, Wien. Monatsh. **9**, 510, 1888. — Graefinghoff, Journ. prakt. Chem. **95**, 221, 1865. — Reitzenstein, Ztschr. anorg. Chem. **18**, 296, 1898. — Goldschmidt und Syngros, Z. anorg. Ch. **5**, 129, 1894. — H. Großmann, Berl. Ber. **37**, 559, 1904. — Monari, J.-Ber. 1884, 629. — Lang, Berl. Ber. **21**, 1578, 1888. — Schiff, Lieb. Ann. **131**, 112, 1864. — Varet, C. r. **112**, 622, 1891; **124**, 1156, 1897. — Borsbach, Berl. Ber. **23**, 431, 1890.
745) Weinland und Schlegelmilch, Ztschr. anorg. Chem. **30**, 140, 1902.
746) Journ. Chem. Soc. **59**, 656, 1891.
747) Journ. prakt. Chem. [2] **51**, 457, 1895.
747a) Journ. prakt. Chem. **56**, 359, 1852.
748) Ztschr. anorg. Chem. **21**, 224, 1899.
749) C. r. **128**, 1336, 1899.
750) Moitessier, C. r. **125**, 184, 1897.
751) Vergl. außer den genannten z. B. Schjerning, Journ. prakt. Chem. [2] **47**, 81, 1893. — Moitessier, C. r. **125**, 64, 1897. — Pastureau, C. r. **127**, 486, 1898. — Reitzenstein, Ztschr. anorg. Chem. **32**, 309, 1902. — Goldschmidt und Syngros, Ztschr. anorg. Chem. **5**, 135, 1894. — Moitessier, Bull. [3] **21**, 337, 1899.
752) Ann. chim. phys. [7] **21**, 435, 1900.
753) Ztschr. anorg. Chem. **5**, 7, 1894.
754) Werner, Ztschr. anorg. Chem. **21**, 221, 1899; vergl. auch H. Goldschmidt und Syngros, Ztschr. anorg. Chem. **5**, 128, 1894.

755) Journ. phys. Chem. **3**, 388, 1899; vergl. auch Salvadori, Gazz. chim. ital. **29**, I, 498, 1899.

756) Die Analysen sind zudem häufig genug unvollständig ausgeführt, indem nur Zn und das Säureradikal bestimmt wurden.

757) Sorel, C. r. **41**, 784, 1855; **46**, 454, 1858.

758) Siersch, Journ. prakt. Chem. **100**, 507, 1867; Wien. Akad. Ber. **55**, II, 97, 1867.

759) Habermann, Wien. Monatsh. **4**, 447, 1883.

760) Tassilly, Ann. chim. phys. [7] **17**, 72, 1899.

761) André, Ann. chim. phys. [6] **3**, 94, 1884; C. r. **106**, 854, 1888.

762) Kane, Ann. chim. phys. **72**, 295, 1839.

763) Habermann, Wien. Monatsh. **4**, 447, 1883.

764) C. r. **94**, 1524, 1882; Ann. chim. phys. [6] **3**, 126, 1884; vergl. auch Tassilly, loc. cit.

764a) C.-Bl. 1904, I, 821.

765) Ann. chim. phys. [6] **3**, 102, 1894 und C. r. **96**, 704, 1883; vergl. auch Tassilly, Ann. chim. phys. [7] **17**, 74, 1899.

766) Tassilly, C. r. **122**, 323, 1896; Ann. chim. phys. [7] **17**, 76, 1899; Bull. [3] **15**, 345, 1895; vergl. auch Müller, Journ. prakt. Chem. **26**, 441, 1842.

767) Joannis, Ann. chim. phys. [5] **26**, 500, 1882.

768) Athanasesco, Bull. [3] **15**, 1079, 1895.

769) Ann. chim. phys. [2] **19**, 137, 1821.

770) Terreil, Bull. [3] **7**, 553, 1892; Habermann, Wien. Monatsh. **5**, 447, 1884

771) Rousseau und Tite, C. r. **114**, 1185, 1892.

772) C. r. **114**, 1357, 1892; ferner Gerhardt, J.-Ber. 1847/48, 436. — Bertels, J.-Ber. 1874, 274.

773) Vergl. Kane, Ann. chim. phys. **72**, 310, 1839.

774) Athanasesco, C. r. **103**, 271, 1886; vergl. auch Thugutt, Ztschr. anorg. Chem. **2**, 151, 1892.

775) Wien. Monatsh. **5**, 446, 1884. — Andere Literatur vergl. Reindel, Journ. prakt. Chem. **106**, 371, 1869. — Kühn, Schweigg. **60**, 337, 1830. — Kühnen, Lieb. Ann. **9**, 167 ff., 1834.

776) Mailhe, C. r. **133**, 228, 1901; vergl. auch André, C. r. **106**, 855, 1888.

777) Mailhe, C. r. **134**, 234, 1902.

778) Mailhe, C. r. **134**, 44, 1902.

779) C. r. **132**, 1414, 1901.

780) Mailhe, C. r. **132**, 1273, 1901.

Atomgewicht des Zinks[1]**,** Zn = 65,40.

a) Wahl des Atomgewichts.

Das H-Äquivalent ist eine Zahl von der Größenordnung 33. Berzelius nahm aus wiederholt angeführten Gründen anfangs das Vierfache dieser Zahl als Atomgewicht an, indem er das Oxyd ZnO_2 schrieb.

Das Gmelinsche Äquivalent wurde durch die Zahl 32,5 ausgedrückt. Wir nehmen das doppelte Äquivalent als Atomgewicht des Zinks an und stützen dasselbe auf:

1. Das Gesetz von Avogadro. Das Gewicht des Normalvolums des Zinkdampfes (O_2 = 32), oder nach Ostwald, die Dichte, ist eine Zahl, die der Atomgewichtszahl des Zinks gleich ist, d. h. die Molekel des Zinks ist gleich derjenigen der anderen Metalle einatomig. Auch die Dichte des Dampfes des Zinkchlorids ist durch Zahlen (131,2—133,5) ausgedrückt, welche von derselben Größenordnung sind wie sein Molekulargewicht (136,4), in Übereinstimmung mit dem Atomgewicht Zn = 65,4, als der kleinsten in der Molekel enthaltenen Menge. Dasselbe gilt vom Zinkäthyl u. a.

In wässriger Lösung sind zwar Zinksalze hydrolysiert, doch widerspricht ihr Verhalten nicht der Ausdehnung des Avogadroschen Gesetzes auf Lösungen durch van't Hoff.

2. Die Regel von Dulong und Petit. Für die Atomwärme des Zinks wurden zwischen 6,09—6,25 schwankende Zahlen erhalten.

3. Die Lehre vom Isomorphismus. Das Zink besitzt eine Anzahl mit denen entschieden zweiwertiger Elemente, wie Fe^{II}, Mg^{II}, Mn^{II} isomorpher Verbindungen.

4. Das periodische Gesetz. Die Eigenschaften des Zinks und seiner Verbindungen sind Funktionen des Atomgewichts 65, eines in der zweiten Gruppe, fünfte Reihe (II—5) stehenden Elementes.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

1. Die ältesten Bestimmungen. Gay-Lussac[2]) fand durch Oxydation des Zinks mit Salpetersäure und Messen des in verdünnten Säuren freiwerdenden Wasserstoffgases Zn = 65,55.

Berzelius[3]) erhielt 1811 durch Auflösen von Zink in Salpetersäure, Eindampfen und Glühen Zn = 65,57.

Nach Berzelius und Gay-Lussac[4]) nehmen 100 Teile Zink bei der Umwandlung in Zinkoxyd 24,8 Teile Sauerstoff auf, woraus Zn = 64,51. Diese Zahl fungiert (nach Umrechnung auf O = 16) in den Atomgewichtstabellen von Berzelius aus 1814 und 1818.

2. Jacquelain[5]) führte 1842 zunächst das Metall in das Nitrat und

letzteres im Platintiegel in das Oxyd über. Zwei Versuche, bei denen 9,917—9,809 g Zn 12,3138—12,1800 g ZnO lieferten. Ferner wurde in anderen zwei Versuchen statt Salpetersäure Schwefelsäure angewandt und etwa ein Drittel der vorigen Zinkmenge. Mit Rücksicht auf die Verunreinigungen des Zinkmetalls (Pb, Fe) wurden Korrektionen angebracht. 80,541 Zn gaben 100 ZnO, woraus Zn = 66,23.

3. Erdmann[6]) 1844 bereitete zunächst reines Zink, löste es in Salpetersäure auf und glühte das Nitrat im Porzellantiegel. Er erhielt als Mittel von 4 Versuchen 80,260 Zn = 100 ZnO, woraus Zn = 65,05.

4. Favre[7]) 1844 arbeitete nach zwei Methoden. Erstens löste er metallisches Zink in verdünnter Schwefelsäure, verbrannte den entwickelten Wasserstoff und wog das Wasser. Drei Versuche mit 25,389—31,776 g Zn und 6,928—8,671 g H_2O im Mittel 366,319 Zn : 100 H_2O, woraus Zn = 65,99.

Zweitens wurde Zinkoxalat verbrannt und die erhaltene CO_2 gewogen. Drei Versuche mit 5,2065—7,796 g ZnO und 5,588—8,365 g CO_2 im Mittel 93,169 ZnO : 100 CO_2, woraus Zn = 66,02. In beiden Methoden gehen die Fehler in der Richtung des höheren Atomgewichts.

Bis zu Anfang der achtziger Jahre nahm man fast allgemein Zn = 65,2 an. In Frankreich nahm man Zn = 66 an (Dictionnaire von Wurtz).

5. Baubigny[8]) 1883 entwässerte sorgfältig gereinigtes Zinksulfat bei 440° (in Schwefeldampf), bis sein Gewicht konstant wurde und führte es bei der Schmelztemperatur des Goldes in das Oxyd über. Er erhielt aus 6,699 und 8,776 g $ZnSO_4$ 3,377 und 4,4245 g ZnO. Verhältnis 100 $ZnSO_4$: 50,413 ZnO, woraus Zn = 65,402, also genau unsere heutige beste Zahl.

Richards[9]) beanstandet diese Zahl, da er fand, daß das Zinkoxyd, nach dem Behandeln mit Schwefelsäure und Glühen bis zum Schmelzpunkt des Goldes für 1 g ZnO 0,00025 g an Gewicht zunimmt, doch ist es fraglich, ob er genau unter denselben Bedingungen arbeitete, wie Baubigny. Vielleicht nahm das Oxyd in Richards' Versuchen etwas Schwefel aus dem Leuchtgase an. Es ist schwer, anzunehmen, daß in Baubignys sehr einfacher Methode 1 mg einer Verunreinigung zurückgehalten worden wäre und dieser Fehler sich durch einen genau gleichen in entgegengesetzter Richtung gehenden Fehler ausgeglichen haben würde. Ich halte die Methode der Überführung des neutralen oder normalen Sulfats in das Oxyd, wo sie sich anwenden läßt, für eine der einfachsten und genauesten Methoden der Atomgewichtsbestimmung, da sie die denkbar einfachsten Manipulationen erfordert. Siehe auch beim Magnesium unter 9.

6. Marignac[10]) wählte 1883 eine ziemlich komplizierte Methode zur Ermittelung des Atomgewichtes des Zinks. Er bestimmte das Verhältnis vom Zink zum Chlor im Doppelsalz K_2ZnCl_4. Das Salz wurde zwar durch Umkristallisieren gereinigt, doch es zerfloß an der Luft und zersetzte sich dabei. Die durch Zerfließen erhaltene Flüssigkeit enthielt einen Überschuß von Zinkchlorid, die feste Kruste an der Oberfläche enthielt einen Überschuß von Chlorkalium. Marignac mußte in der durch Zerfließen erhaltenen Flüssigkeit sowohl das Chlor, als auch, nach der Fällung durch Natriumcarbonat, den Gehalt an Zink bestimmen. Das Atomgewicht des Zinks wurde nach einer ziemlich komplizierten Formel berechnet. Da diese Atomgewichtsbestimmung ein mehr historisches Interesse besitzt und die von Marignac erhaltene Zahl durch die Richardssche Zahl verdrängt wurde, so führe ich

die zahlreichen analytischen Data nicht an, sondern verweise auf die Originalabhandlung.

Nach dieser Methode erhielt Marignac für das Atomgewicht des Zinks die Zahlen 65,26, 65,22, 65,37, 65,31, 65,28, oder im Mittel Zn = 65,29. Marignac hält diese Zahl für eher zu niedrig.

In einer zweiten Versuchsreihe analysierte Marignac das reine, trockene Doppelchlorid und erhielt, aus der Bestimmung des Chlorgehaltes allein, die Zahlen 65,28, 65,39 und 65,32 oder im Mittel Zn = 65,33. Auch diese Zahl betrachtet Marignac, da das Doppelsalz einen kleinen Überschuß an Chlorzink erhalten haben konnte, für eher zu niedrig.

7. Van der Plaats[11]) 1885, bestimmte direkt das Verhältnis zwischen dem Zink und dem Wasserstoff, indem er das Volum des Wasserstoffs maß, welches beim Behandeln einer gewogenen Menge reines Zink mit verdünnter Schwefelsäure erhalten wird. Er wendete in 3 Versuchen 6,6725—13,8758 g Zink an und erhielt 1,1424—2,3767 Liter Wasserstoff.

Van der Plaats berechnete aus diesem Volum das Gewicht des Wasserstoffs mit Hilfe der ungenauen Regnaultschen Data und erhielt daraus Zn = 65,34 (O = 16). Rechnet man mit dem neuen Werte von Morley um, so erhält man das Atomgewicht Zn = 65,48.

8. Reynolds und Ramsay[12]) arbeiteten 1887 nach derselben Methode wie van der Plaats. Auf die Reindarstellung des Zinkmetalls und die genaue Messung des entwickelten Wasserstoffs wurde viel Mühe verwendet. Es wurden im ganzen 29 Bestimmungen ausgeführt, von denen jedoch alle, bis auf fünf, verworfen werden mußten! In jedem Versuch wurde das Volum des Wasserstoffs achtmal abgelesen und aus den Ablesungen das Mittel gezogen. Mit Hilfe des Regnaultschen Wertes: 1 Liter H = 0,0896 g, und wenn man die auf die unrichtige Grundlage O = 15,9633 bezogenen Originalzahlen auf O = 16 umrechnet, berechnen sich die folgenden Atomgewichtszahlen:

Zn = 65,655, 65,627, 65,595, 65,602, 65,564 oder im Mittel Zn = 65,629. Das Minimum aus den einzelnen Ablesungen des Volums ist 65,555, das Maximum 65,723.

Die Verfasser befinden sich offenbar im großen Irrtum, wenn sie behaupten, daß „diese Methode ein sehr exaktes Mittel zur Bestimmung der Atomgewichte anderer Elemente vorstellt". (Siehe weiter unten.)

Rechnet man den Mittelwert mit dem Morleyschen Wert für die Dichte des Wasserstoffs um, so erhält man die noch höhere Zahl Zn = 65,78.

9. Mallet[13]) 1890, bestimmte, gelegentlich seiner Atomgewichtsbestimmung des Goldes, das Volum des von einem Gramm reinem Zinkmetall gelieferten Wasserstoffs. Er erhielt in 4 Versuchen 341,85—342,04 cm^3 Wasserstoff und berechnet, mit dem Regnaultschen Werte im Mittel Zn = 65,142 (H = 1, O = 15,96), welche Zahl, auf O = 16 bezogen, Zn = 65,29 wird. Mit der Morleyschen Dichte für Wasserstoff umgerechnet erhält man Zn = 65,53.

10. Viel näher der Wahrheit als die Resultate der äußerst mühsamen und eine große Genauigkeit anstrebenden Versuche von Reynolds und Ramsay sowie von Mallet liegen die Werte für das Atomgewicht des Zinks, welche von Studierenden an amerikanischen Universitäten bei Gelegenheit praktischer, ohne komplizierte Apparate ausgeführter Laboratoriumsübungen erhalten worden sind. Morse und Keiser[14]) führen 51 solche Bestimmungen an, aus denen sich, mit Morleys Wert für Wasserstoff, das Atomgewicht

65,30 ergibt. Torrey[15]) führt 15 derartige Bestimmungen an, woraus Zn = 65,25.

Die Bestimmungen des Atomgewichtes des Zinks von Reynolds und Ramsay sowie von Mallet, welche mit Rücksicht auf die verwendete große Mühe ein sehr wenig befriedigendes, vom richtigen Werte weit entferntes Resultat ergeben haben, liefern ein wichtiges Argument zur Beurteilung der Frage, ob die Wasserstoffeinheit H = 1 oder die Sauerstoffbasis O = 16 als Urmaß für die übrigen Atommassen angewendet werden soll. Das Zink bildet eines der wenigen Elemente, welches direkt mit dem Wasserstoffmaße gemessen werden kann. Da man hier aber das Gewicht des Zinks mit dem Volum des Wasserstoffs vergleichen muß, so ist zunächst das Volum genau zu messen, mit Hilfe der aus den Gesetzen von Boyle und Gay-Lussac für jedes Gas ungleich großen Koeffizienten auf das Normalvolum zu korrigieren und aus diesem Volum ist das Gewicht des Gases zu berechnen, unter der Annahme, daß das bei dem Versuch erhaltene Wasserstoffgas ebenso rein ist, als der von Morley nach Überwindung unzähliger Schwierigkeiten erhaltene Wasserstoff. Wird nur der eine dieser Faktoren unrichtig bestimmt, zeigt sich z. B. nur eine geringe Abweichung in der Bestimmung des Volums des Sammelgefäßes oder in der Länge der Barometerskala, so führt dieser Umstand zu einem unrichtigen Atomgewicht, und es müßte von einem bloßen Zufall abhängen, wenn sich die zahlreichen Fehlerquellen untereinander ausgleichen sollten.

Wenn man dagegen die Messung der Atommaße des Zinks mit Hilfe der Atommasse O = 16 ausführt, d. h. wenn man zu dieser Messung die mit der Sauerstoffbasis sehr genau verglichenen Atomgewichte des Silbers und des Broms verwendet, so erhält man ein der Wahrheit viel näher liegendes Resultat, wie die weiter unten angeführten Ergebnisse der Versuche von Richards unzweifelhaft beweisen. Ein Vergleich seiner Resultate mit denen von Ramsay und Reynolds beweist das Gesagte auf das deutlichste.

Reynolds und Ramsay	Zn = 65,555—65,723,	Differenz 0,168
Richards	Zn = 65,398—65,404,	Differenz 0,006
Differenz vom richtigen Werte	0,157 0,319.	

Ein eklatanterer Beweis dafür, wie die Wasserstoffeinheit H = 1 der Sauerstoffbasis O = 16 als praktisches Urmaß der Atomgewichte nachsteht, läßt sich kaum noch bringen.

11. Morse und Burton[16]) 1888, gingen vom reinen, destillierten Zinkmetall aus und führten dasselbe in das Nitrat und dann in das Oxyd über. Es wurden 15 Versuche mit 0,91112—1,17038 g Zn und 1,13446—1,45726 g ZnO ausgeführt. Das Verhältnis ist im Mittel 100 ZnO : 80,3115 Zn (Min. 80,305, Max. 80,316) Atomgewicht: Zn = 65,27.

Diese Zahl mußte zu niedrig ausgefallen sein, da, wie erst 1893 Richards und Rogers[17]) fanden, das durch Glühen des Nitrats erhaltene Zinkoxyd okkludierte Gase enthält. Richards und Rogers fanden im 1 g ZnO 0,00057 g absorbiertes Gas und korrigierten die Zahl von Burton und Morse zu Zn = 65,46.

12. Gladstone und Hibbert[18]) bestimmten 1889 unter Annahme der absoluten Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes, das elektrolytische Äquivalent des Zinks im Vergleich mit dem des Silbers und des Kupfers, indem sie die Zinkmengen, welche gelöst wurden, mit den Silber- resp. Kupfermengen ver-

glichen, welche durch denselben Strom niedergeschlagen wurden. In der Silberreihe wurden 12 Versuche ausgeführt, wobei die Zinkmenge 0,2277 bis 0,9347 g und die Silbermenge 0,7517—3,0809 g betrug. Im Mittel ergibt sich das Verhältnis 100 Ag_2 : 30,318 Zn (Min. 30,241, Max. 30,401) Atomgewicht: Zn = 65,44.

In der Kupferreihe kamen in 10 Versuchen 0,2277—0,9347 g Zn und 0,2209—0,9038 g Cu zur Verwendung. Verhältnis 100 Cu :.103,22 Zn (Min. 103,05, Max. 103,42). Atomgewicht Zn = 65,65.

13. Das zuverlässigste Resultat ergab die 1895 von Richards und Rogers[19]) ausgeführte Bestimmung des Atomgewichts des Zinks. Die Verfasser gingen in dieser Untersuchung, welche ein weiteres Glied der von Richards und seinen Mitarbeitern auf diesem Gebiete ausgeführten klassischen Arbeiten bildet, vom wasserfreien Zinkbromid aus. Das reine umkristallisierte oder umsublimierte Zinkbromid, welches aus sehr sorgfältig gereinigtem Material dargestellt war, wurde in einer Atmosphäre von reinem und trockenem Stickstoff, der mit Bromwasserstoff gemischt war, erhitzt. Die Bestimmung des Broms wurde unter Beobachtung der größten Vorsichtsmaßregeln ausgeführt.

A. Ermittelung des Verhältnisses zwischen Zinkbromid und Bromsilber.

$ZnBr_2$, g	AgBr, g	Atomgewicht Zn
1,69616	2,82805	65,469
1,98198	3,30450	65,470
1,70920	2,84949	65,487
2,35079	3,91941	65,470
2,66078	4,43,751	65,400
		Mittel 65,459

B. Ermittelung des Verhältnisses zum Silber und Bromsilber.

			Atomgewicht des Zn aus	
$ZnBr_2$, g	Ag, g	AgBr, g	$ZnBr_2 : Ag_2$	$ZnBr_2 : 2AgBr$
2,33882	2,24063	3,90067	65,409	65,400
1,97142	1,88837	3,28742	65,444	65,434
2,14985	2,05971	3,58539	65,396	65,402
2,00966	1,92476	3,35074	65,472	65,463
			Mittel 65,430	65,425

Richards vermutet in den angewandten Zinkbromidproben noch geringe Spuren Feuchtigkeit. Er führte nun die Arbeit selbst weiter fort. Er bereitete Zinkbromid aus elektrolytischem Zink und Brom, reinigte das Bromid durch Sublimation oder Destillation und schmolz es im Kohlensäure- und Bromwasserstoffstrome, so daß es frei von Wasser oder Oxybromid erhalten wurde. In der ersten Versuchsreihe der „endgültigen Bestimmungen" wurde das Verhältnis zwischen Bromid und Silber teils durch Hin- und Zurücktitrieren, teils mit Hilfe des Nephelometers bestimmt.

Bestimmung des Verhältnisses zwischen Zinkbromid und Silber.

$ZnBr_2$,g	Ag,g	$ZnBr_2 : 2Ag$	Atomgewicht Zn:
6,23833	5,9766	104,379	65,403
5,26449	5,0436	104,380	65,404
9,36283	8,9702	104,377	65,398
		Mittel 104,379	65,402

Bestimmung des Verhältnisses zwischen Zinkbromid und Bromsilber:

$ZnBr_2$	Ag	$ZnBr_2 : 2AgBr$	Atomgewicht Zn:
2,65847	4,43358	59,9622	65,410
2,30939	3,85149	59,9606	65,404
5,26449	8,77992	59,9606	65,404
	Mittel	59,9611	65,406

Als Mittel der endgültigen Bestimmungen von Richards ergibt sich das Atomgewicht Zn = 65,404.

14. Morse und Arbuckle[20]) veröffentlichten 1898 eine Untersuchung über das Atomgewicht des Zinks, welche als Fortsetzung und Richtigstellung der unter Nr. 11 angeführten Arbeit von Morse und Burton aus dem Jahre 1888 (siehe Zitat 15) angesehen werden muß. Es ist schon unter 11. angeführt worden, daß Richards und Rogers in dem aus dem Nitrat durch Glühen dargestellten Zinkoxyd okkludierte Gase fanden und unter Berücksichtigung dieser Okklusion die Zahl von Burton und Morse korrigierten. Morse und Arbuckle führten neuerdings die Überführung des Zinkmetalls in das Oxyd aus und ermittelten in jeder Probe des erhaltenen Zinkoxyds das Volum der okkludierten Gase, ihren Gehalt an Stickstoff und Sauerstoff, das Gewicht derselben und zogen das letztere von dem Gewicht des erhaltenen Zinkoxyds ab. Es wurden 10 Versuche ausgeführt, in denen 1,0381—1,26618 g Zn angewandt und 1,28707—1,57619 g ZnO erhalten wurden. Nach Anbringung der Korrektion wurden zwischen 65,440—65,489 schwankende, im Mittel Zn = 65,457 (im Vakuum) ergebende Werte für das Atomgewicht erhalten. Der Wert Zn = 65,457 kommt merkwürdig nahe dem von Richards und Rogers korrigierten Wert von Morse und Burton: Zn = 65,458, aber auch dem, nach Richards nicht ganz einwandsfreien Resultat der Serie A von Richards und Rogers.

Da nach Versuchen, die in meinem Laboratorium ausgeführt wurden, das Volum der in Oxyden okkludierten Gase sich in der Regel etwas größer ergibt, als den wirklich vorhandenen Gasen entspricht, so muß sich, da vom Gewicht des erhaltenen Zinkoxyds zu viel abgezogen wird, ein zu hohes Atomgewicht ergeben. Wir können deshalb keiner von den in den Untersuchungen 1. bis 14. erhaltenen Zahlen vor derjenigen von Richards den Vorzug geben. Die mit einfachen Mitteln erhaltene Zahl von Baubigny (siehe 5.) Zn = 65,404 kommt ihr merkwürdigerweise am nächsten.

Übersicht.

Name	Jahr	Verhältnis	Atomgew. Zn =
Gay-Lussac	1809	Zn : ZnO und	
		$Zn : H_2$	65,55
Berzelius	1811	Zn : ZnO	65,57
Berzelius u. Gay-Lussac	1811	Zn : ZnO	64,51
Jacquelain	1842	Zn : ZnO	66,23
Erdmann	1844	Zn : ZnO	65,05
Favre	1844	$Zn : H_2 : H_2O$	65,99
		$ZnC_2O_4 : 2CO_2$	66,02
Baubigny	1883	$ZnSO_4 : ZnO$	65,40
Marignac	1883	Analyse d. K_2ZnCl_4	65,29
		zweite Reihe	65,33

Name	Jahr	Verhältnis	Atomgew. Zn =
Van der Plaats . . .	1885	$Zn:H_2$	65,48
Reynolds und Ramsay	1887	$Zn:H_2$	65,78
Morse und Burton .	1888	$Zn:ZnO$	65,27
			korrigiert 65,46
Gladstone und Hibbert	1889	$Zn:2Ag$	65,44
" " "	1889	$Zn:Cu$	65,65
Mallet	1890	$Zn:H_2$	65,53
Richards und Rogers .	1895	$ZnBr_2:2Ag$	65,43
		$ZnBr_2:2AgBr$	65,43
Richards	1895	$ZnBr_2:2Ag$	65,402
		$ZnBr_2:2AgBr$	65,406
Morse u. Arbuckle .	1898	$Zn:ZnO$ korrigiert für	
		Okklusion	65,46

Das Atomgewicht des Zinks beträgt

$$Zn = 65{,}40 \text{ (I—II)}$$ [21]

mit einer kleinen Unsicherheit in der zweiten Dezimalstelle.

1) Allgemeine Bemerkungen über Atomgewichte siehe beim Beryllium S. 26.
2) Gay-Lussac, Mém. d'Arceuil. **2**, 174.
3) Berzelius, Gilb. Ann. **37**, 460.
4) Berzelius, Pogg. Ann. **8**, 184.
5) Jacquelain, Compt. rend. **14**, 636.
6) Erdmann, Pogg. Ann. **62**, 611.
7) Favre, Ann. chim. phys. (3) **10**, 163.
8) Baubigny, Compt. rend. **97**, 906.
9) Richards, Zeitschr. anorg. Chem. **10**, 4.
10) Marignac, Arch. Sc. Phys. Nat. (3) **10**, 193. Leichter zugänglich in Oeuvres complètes II, 731—741.
11) Van der Plaats, Compt. rend. **100**, 52.
12) Reynolds und Ramsay, Journ. Chem. Soc. Trans. 1887, 854.
13) Mallet, Amer. Chem. Journ. **12**, 205.
14) Morse und Keiser, Amer. Chem. Journ. **6**, 347, 1884.
15) Torrey, Amer. Chem. Journ. **10**, 74, 1888.
16) Morse und Burton, Amer. Chem. Journ. **10**, 311.
17) Richards und Rogers, Proc. Amer. Acad. 1893, 200.
18) Gladstone und Hibbert, Journ. Chem. Soc. 1889, 443.
19) Richards und Rogers, Zeitschr. anorg. Chem. **10**, 1—24.
20) Morse und Arbuckle, Amer. Chem. Journ. **20**, 195.
21) In der von der intern. Atomgew.-Kommission empfohlenen Zahl Zn = 64,4 kommt eine zehnmal größere „Unsicherheit" zum Ausdruck als in der von mir empfohlenen Zahl Zn = 65,40!

Brauner.

Cadmium. Cd.

Cadmiummetall. Das Cadmium gehört zu den verhältnismäßig spät bekannt gewordenen Elementen, eine Tatsache, die in Anbetracht seines Charakters als unedlen Metalls und seiner weiten Verbreitung als fast ständiger Begleiter des längst bekannten Zinks etwas auffällig erscheint, jedoch dadurch begründet ist, daß es niemals in hoher Konzentration auftritt.

Die Zinkblenden und der Galmei Belgiens, Spaniens, Böhmens, des Oberharzes und Oberschlesiens enthalten gewöhnlich nicht über ein Prozent Cd, doch sind in einzelnen Fällen bis 5 Proz. beobachtet worden. Für sich allein tritt das Cd, jedoch sehr selten, z. B. in Schottland, Siebenbürgen, Böhmen, als Greenockit (CdS) auf.[1])

Das Element wurde im Jahre 1817 von Stromeyer[2]) entdeckt, der die Geschichte der Auffindung folgendermaßen erzählt. Bei der Ausübung seines Nebenberufes als Apothekenrevisor entdeckte er ein Präparat von ZnO, das, als es wegen seiner arsenverdächtigen gelben Farbe analysiert wurde, sich als $ZnCO_3$ erwies. Eine Anfrage an die Fabrik, von der das Präparat bezogen war, wurde von dieser ganz offen dahin beantwortet, daß keine Verwechselung vorliege, sondern daß sie absichtlich $ZnCO_3$ statt ZnO liefere. Dies geschehe darum, weil das Carbonat beim Glühen ein braunes Oxyd ergebe, welches dann als eisenhaltig von den Konsumenten zurückgewiesen werde, obwohl analytisch ein Eisengehalt nicht nachweisbar sei. Daraufhin untersuchte Stromeyer den Stoff näher und fand, daß er ein neues, dem Zn verwandtes Element enthalten müsse. Diesem, das er isolierte und ausführlich beschrieb und von dem er eine Reihe Salze darstellte, erteilte er den Namen Cadmium.

Fast gleichzeitig wurde die Existenz des neuen Elements von Hermann[3]) und Karsten[3]) festgestellt.

Bezüglich des Namens herrschte anfangs, wenigstens solange die Entdeckung noch nicht ganz außer Zweifel stand und solange noch die Möglichkeit einer Identität mit einem von v. Vest[3]) entdeckten Elemente vorlag, einige Verwirrung. Gilbert[3]) schlug vor Vestium oder Vestalium, v. Vest Iunonium, Karsten Melinum wegen des quittengelben Sulfids, auch der Name Klaprothium war in Vorschlag gekommen. Die Entdeckung v. Vests beruhte übrigens jedenfalls auf einem Irrtume, und so wurde der von Stromeyer erteilte Name akzeptiert.

Cd kommt, wie die Spektralanalyse zeigt, auf der Sonne vor.[4])

Dargestellt wird das Cd stets als Nebenprodukt der Zinkhüttenindustrie, da der Greenockit als Ausgangsmaterial nicht in Betracht kommt. Es ist wie Zn destillierbar und zwar noch leichter als dieses, so daß es sich in den

ersten Partien des Destillats anreichert und durch Fraktionieren vom Zn getrennt werden kann. Auf diese Weise wird bereits sehr reines Metall mit mehr als 99,5 Proz. Cd erhalten. Die Reinigung von den letzten Spuren fremder Metalle bleibt dann dem Laboratoriumsbetriebe vorbehalten und muß in gewissen Fällen vorgenommen werden, insbesondere wenn das Material zur Herstellung von Normalelementen dienen soll. Diese Reinigung kann durch elektrolytische Fällung eines hochreinen Salzes[5]), besonders aber durch wiederholte Sublimation des Metalls im Vakuum erfolgen, in dem die Sublimation schon bei 164⁰ nachweisbar ist[6]), auch in H_2-Atmosphäre gelang die Darstellung spektroskopisch reinen Metalls.[7])

Das Cadmium kann in scharf charakterisierten Kristallen erhalten werden, die dem hexagonalen Systeme zugehören und das Achsenverhältnis a:c = 1:1,6355 nach Williams[8]), 1:1,669 nach Termier[9]), 1:1,671 nach Roth[10]) aufweisen (auf andere Grundformen bezogen 1:1,324[8]), 1:1,335[9]), 1:1,274[10])). Die Isomorphie mit Zn geht also sehr weit.

Der Schmelzpunkt wurde mehrfach bestimmt. Holborn und Day[11]) fanden 321,7°, E. Becquerel[12]) 315,8°, Person[13]) 320,7°, Wood[14]) 315°, Vicentini und Omodei[15]) 318°, Griffith[16]) 321,67°. Der erste und der letzte Wert sind mit besonderer Sorgfalt festgestellt und sind die höchsten; es darf daher 321,7° als der nicht durch Unreinheiten erniedrigte richtige Wert angenommen werden. Der Siedepunkt liegt nach Czepinski[17]) bei 780°, nach D. Berthelot[18]) bei 778°. Barus[19]) gibt nachstehende Tabelle für den Siedepunkt unter p mm Hg-Druck.

p	t°	p	t°	p	t°	p	t°	p	t°
0,0	444	22	549	355	724	63	606	636	770
27,5	526	25	552	381	729	84	622	656	772
52,5	549	26	565	489	745	226	686	755	785
77,0	562	32	574	517	750	274	704		
		75	620	624	760	342	722		
		105	639	650	766	510	752		
		157	667	756	772	563	760		
		189	681						
		262	702						
		292	706						

Von Angaben über das spez. Gewicht sei folgendes erwähnt. Stromeyer[20]) fand für festes gehämmertes Metall 8,6944, für geschmolzenes 8,6040. Children[21]) für geschmolzenes 8,67 (gehämmert 9,05), Schroeder[22]) für geschmolzenes 8,540 und 8,566 (gehämmert 8,667). Andere Bestimmungen gaben 8,63 (Kopp[22])), 8,638 (Karsten[22])), 8,677 (Herapath[22])). Matthiessen[23]) fand $d_{18,8} = 8,655$. Quincke[23a]) erhielt den Wert 8,627. Die Angaben von Ditte und Metzner[24]) scheinen stark fehlerhaft zu sein. Bei 0° fanden Vicentini und Omodei[25]) $d_0 = 8,6681$, beim Schmelzpunkt 8,3665 für das feste, 7,989 für das flüssige. Kahlbaum, Roth und Siedler[26]) fanden für ungepreßtes Metall $d_4^{20} = 8,64819$ nach der Pressung $d_4^{20} = 8,64766$; während Spring[27]) $d_{17} = 8,642$, nach Komprimieren unter 20000 Atmosphären $d_{17} = 8,667$ erhielt. Übrigens ist bei der Kompression eine Wärmeentwicklung beobachtet worden, die sich bei 300 Atmosphären auf 0,3° belief.[28])

Nach einer neuen Untersuchung Springs[28a]) hat Cd, wenn es unter hohem Drucke aus enger Öffnung geflossen ist, $d_{16} = 8{,}6558$; hierauf wieder durch Erwärmen in den gewöhnlichen Zustand übergeführt zeigt es 8,6633; gewalzt hat es 8,6603.

Spezifische Wärme. Regnault[29]) fand bei 13° 0,0567, Bunsen[30]) bei 50° 0,0548, Kopp[29]) bei 37° 0,0542, De la Rive und Marcet[31]) bei 10° 0,058, Naccari[32]) $0{,}0546\ (1 + 443 \cdot 10^{-6}\, t)$, Kahlbaum, Roth und Siedler[26]) 0,0560 bei 20°, endlich Behn[33]) 0,056 zwischen +100° und +18°, 0,0537 zwischen +18° und —79°, 0,0498 zwischen —79° und —186°.

Hieraus folgt für die Atomwärme, wenn wir die Zahlen von Naccari, Behn und Kahlbaum benutzen, $w = 112{,}4 \times 0{,}0555 = 6{,}25$.

Die spez. Schmelzwärme beträgt 13,66 cal[34]), die Verdampfungswärme 28,0 cal.[35])

Den linearen Ausdehnungskoeffizienten bestimmte Fizeau[36]) bei 40° zu $\alpha = 3{,}069 \cdot 10^{-5}$, und die Längenänderung zwischen 0° und 100° zu $l = 100\ (3{,}069 \cdot 10^{-5} + 3{,}26 \cdot 10^{-7}\, [t^0 - 40^0])$, außerdem liegt noch eine ältere Angabe von Calvert und Johnson[37]) vor, sowie eine spätere von Glatzel[38]), welche $\alpha = 3{,}121 \cdot 10^{-5}$ ergab.

Der kubische Ausdehnungskoeffizient ist nach Kopp[39]) gleich 0,000094 zwischen 10 und 40°, stimmt also zu dem linearen. Eine spätere Angabe weicht indessen davon ab.[40]) Vicentini und Omodei[41]) fanden für geschmolzenes Cd beim Schmelzpunkte 0,0000948.

Die Wärmeleitfähigkeit beträgt 57,7 Proz. von der des Silbers.[42]) Was die Leitfähigkeit für Elektrizität anlangt, so ist sie mehrfach untersucht worden. In Proz. der Silberleitfähigkeit für gleiche Temperatur ausgedrückt beträgt sie 24,58 bei 0°, 24,55 bei 100° (E. Becquerel[43])). Matthiessen und v. Bose[44]) fanden für t^0 $100 - 0{,}36871\, (t^0 - 0^0) + 0{,}0007575\, (t^0 - 0^0)^2$. In C.G.S.-Einheiten fand sich der Widerstand bei 0° zu 10023.[45]) Den Temperaturkoeffizienten zwischen 0° und 100° bestimmten dieselben Autoren zu $4{,}19 \cdot 10^{-3}$, E. Becquerel[43]) zu $4{,}04 \cdot 10^{-3}$, Jaeger und Diesselhorst[46]) zu $4{,}24 \cdot 10^{-3}$.

Über andere Untersuchungen vgl. Anmerkung 55.

Das feste Cd ist deutlich plastisch: Spring[47]) vereinigte bei 295° durch ganz leichten Druck zwei Flächen, und Tammann[48]) konnte zwischen 100° und 250° die Ausflußgeschwindigkeit des Metalls unter Druck messend verfolgen.

Die Oberflächenspannung α und die „spezifische Kohäsion" a^2 des geschmolzenen Cd wurde von Siedentopf[49]) bestimmt.

t^0	d_{t^0}	a^2	α
365	7,9252	20,991 qmm	83,18 $\frac{mg}{mm}$
431	7,9252	20,633 „	80,835 „

In CO_2 wurde a^2 zu 16,84, α zu 70,65 gefunden.[50])

Die Dampfdichte[51]) fand sich bei 1040° zu 3,94, mithin das Molargewicht zu $3{,}94 \cdot 28{,}9 = 114$. Dem Cadmiumdampfe kommt somit in Übereinstimmung mit anderen Metallen die Formel Cd zu. Dasselbe gilt auch für Lösungen von Cd in anderen Metallen, wie mehrfach bei Untersuchungen über die Schmelzpunkte von Legierungen konstatiert wurde; hier sei insbesondere die Abhandlung von Ramsay[52]) erwähnt, welche die Dampfdruckdepression von siedendem Hg betrifft.

Der Brechungsexponent für Na-Licht ist 1,13 nach Drude.[53])

Kolloidales Cd erhielt Bredig[54]) durch Zerstäubung im Lichtbogen unter Wasser.

Hydrosol des Cadmiummetalles. Auf chemischem Wege ist das Cadmium bis jetzt noch nicht als Hydrosol dargestellt worden; es würde überhaupt, da es unedler als Wasserstoff ist, meist nur durch ein Reduktionsmittel, welches selbst Wasser zersetzt, gewonnen werden können; und dabei müßte noch die Reaktionsgeschwindigkeit der Wasserzersetzung gegenüber der der Metallabscheidung sehr klein sein. Bredig[56]) ist es dagegen durch elektrische Zerstäubung einer Cadmiumkathode im Lichtbogen unter stark gekühltem Leitfähigkeitswasser bei Anwendung von Cadmiumstäben von 7 mm Dicke als Elektroden und eines elektrischen Stromes von 5—10 Amp. und 30—40 Volt gelungen, ein Cadmiumhydrosol von tiefbrauner Farbe zu gewinnen, welches sich bei Luftzutritt rasch oxydiert, bei Luftabschluß aber sehr beständig ist. Wie alle Metallhydrosole wird es, und zwar unter Farbenumschlag von Braun in Blaugrau durch Elektrolyte in das Gel verwandelt, welches als fein verteiltes Metall niederfällt. Bei Zusatz von H_2O_2 verwandeln Säuren das Hydrosol in die entsprechenden Cadmiumsalzlösungen; Salpetersäure und schweflige Säure bewirken schon ohne H_2O_2-Zusatz diese Umwandlung. Aus der Lösung durch schweflige Säure fällt infolge der Zersetzung des entstandenen Cadmiumhydrosulfits bald Cadmiumsulfid aus.

Lottermoser.

Lösungsdruck. Nach Nernst und Tammann[57]) beträgt der maximale Partialdruck von H_2, welcher aus Cd und Lösung von 0,62 Mol HCl + 0,3 Mol $CdCl_2$ entwickelt wird, 44 Atmosphären.

Nach Neumann[58]) und Labendzinski[59]) ist das elektrolytische Potential des Metalls gegen eine 1 molare Nitratlösung, deren Konzentration wegen ihrer normalen Ionenbildung (im Unterschied zu den Haloidsalzen) annähernd mit der Konzentration der $Cd^{\cdot\cdot}$-Ionen übereinstimmt, gegen die Normal-El. $\varepsilon_c =$ + 0,687 Volt, also, bezogen auf H_2 / 1 n-H als Nullpunkt, $\varepsilon_h = +$ 0,404 Volt. Daraus berechnet sich, daß Cd-Metall aus einer Lösung, die pro Liter 1 Mol $H^{\cdot}$- und zugleich 1 Mol $Cd^{\cdot\cdot}$-Ionen enthält, Wasserstoff mit einem Druck von $10^{13,7}$ Atm. entwickeln würde. Die von Nernst und Tammann gefundene Druckgröße ist darnach sicherlich noch weit vom Gleichgewichtsdruck entfernt gewesen.

Die Ionisierungswärme. Der Übergang von 1 Atom Cd-Metall in $Cd^{\cdot\cdot}$-Ion entbindet 2×8060 cal nach Jahn[60]), 2×8300 nach Ostwald[61]) und es werden entwickelt aus[62]):

$$Cd + H_2SO_4\,aq = CdSO_4\,aq + H_2 + 21520 \text{ cal}$$
$$Cd + 2\,HCl\,aq = CdCl_2\,aq + H_2 + 17610 \text{ „}$$
$$Cd + 2\,HBr\,aq = CdBr_2\,aq + H_2 + 18800 \text{ „}$$
$$Cd + 2\,HJ\,aq = CdJ_2\,aq + H_2 + 21530 \text{ „}$$

Beweglichkeit. Wie weiter unten zu sehen ist, berechnen sich für das Ion $^1/_2\,Cd^{\cdot\cdot}$ in unendlicher Verdünnung bei 18° aus Überführungszahlen die Werte u für die elektrolytische Beweglichkeit.

Aus	$u_{^1/_2 Cd^{\cdot\cdot}}$
$^1/_2\,CdCl_2$	49
$^1/_2\,CdBr_2$	50
$^1/_2\,CdJ_2$	53
$^1/_2\,CdSO_4$	42

Die Haloide führen also zu anderen Werten als das Sulfat.

Das Cd verhält sich in H_2O-Lösung häufig anders als seine Verwandten, und man pflegt die Erscheinungen damit zu erklären, daß häufig statt oder neben $Cd^{\cdot\cdot}$ komplexe Ionen gebildet werden. Es darf als ausgemacht gelten, daß Cd sowohl komplexe Kationen (z. B. in Verbindung mit NH_3) als auch komplexe Anionen zu bilden befähigt ist, z. B. CdJ'_3 und $CdCy''_4$. In bezug auf die Stärke der Assoziationstendenz findet es in Hinsicht auf seine nächsten Verwandten seinen Platz zwischen Zn und Hg, so daß die Reihenfolge die gleiche ist wie für die Lösungsdrucke, die Atomvolumina, die Schmelz- und Siedepunkte, die Löslichkeit der Sulfide und Jodide in H_2O usw.

Die auf H_2O von gleicher Temperatur bezogenen spez. Volumina der Salzlösungen bei $19{,}5^0$ betragen für 1 Mol auf 1000 g H_2O v, die der festen Anhydride V, mithin die absolute Kontraktion $\varphi = 1 + V - v$, die relative $\psi = \frac{\varphi}{1 + V}$.

	v	V	φ	ψ
$CdCl_2$	0,868	0,247	0,375	0,301
$CdBr_2$	0,825	0,192	0,367	0,308
CdJ_2	0,783	0,168	0,385	0,330
$CdSO_4$	0,840	0,212	0,372	0,307
$Cd(NO_3)_2$	0,829			

(Die Kurven für v bei variablem Gehalte sind übrigens, was die Haloide angeht, nach dem hier gebrauchten Konzentrationsmaße fast identisch bis zu sehr hohen Konzentrationen.)

Der analytische Nachweis von Cd kann mit Hilfe der Fällung durch H_2S geführt werden, dasselbe Verfahren eignet sich auch zur Abscheidung bei quantitativen Bestimmungen, da CdS sowohl in Alkalien wie in verdünnten Säuren und sogar in KCN praktisch unlöslich ist. Ferner ist die Fällung als Oxyd resp. Hydroxyd oder „basisches Carbonat" in Gebrauch, denn das Hydroxyd (usw.) löst sich, im Gegensatze zu $Zn(OH)_2$, nicht merklich in Alkalien (wohl aber in NH_4OH oder Ammonsalzen). Als andere Wägungsformen kommen noch das Pyrophosphat wegen der Schwerlöslichkeit des Ammoncadmiumphosphats und das Sulfat wegen seiner Hitzebeständigkeit in Betracht.

Außerdem ist es möglich, Cd elektrolytisch abzuscheiden, und man bedient sich für die analytische Bestimmung sowohl als auch für die Reinigung des Metalls oder für praktische Zwecke der Galvanostegie solcher Lösungen, die nur relativ wenig Cd-Ionen, also Cd-Salze organischer Säuren oder einen KCN-Zusatz enthalten, weil dadurch eine bessere Kohärenz des abgeschiedenen Metalls erzielt wird.

Cadmiumhaloide. Man kennt

CdF_2	$CdCl_2$	$CdBr_2$	CdJ_2	$CdCy_2$
—	$CdCl_2 \cdot H_2O$	$CdBr_2 \cdot H_2O$	—	—
—	$CdCl_2 \cdot 2H_2O$?	—	—	—
—	$CdCl_2 \cdot {}^5/_2H_2O$?	—	—	—
—	$CdCl_2 \cdot 4H_2O$	$CdBr_2 \cdot 4H_2O$	—	—
—	$CdCl_2 \cdot 5H_2O$	—	—	—

	Schmelz-punkt	Siedepunkt	Spez. Gewicht	Molar-volum	Bildungs-wärme	Lösungs-wärme	Löslichkeit	Zersetzungs-spannung	Ionen-konzentr.	Spez. Vol. d. Lösung
CdF_2	520⁰	?	6,64?	22,6	257500	?	0,0053	2,24	?	
$CdCl_2$	560⁰	964⁰	4,05	45,3	93240	+3010	>0,133	1,84	0,1	1,0771
$CdBr_2$	580⁰	860⁰	5,20	54,4	75200	+440	>0,102	1,41	0,1	1,1155
CdJ_2	404⁰	713⁰	5,99	61,1	48830	−960	0,046	0,94	0,1	1,1495
$CdCy_2$	?				33960	?	gering		?	

Anmerkungen:

Löslichkeit: Ausgedrückt in Mol pro Mol H_2O (CdF_2 bei 25^0, die andern bei 40^0, $CdCl_2$ und $CdBr_2$ sind nicht untersucht, die Zahlen sind vermutlich größer als die zitierten, welche den Monohydraten zukommen).

Ionenkonzentration: Bezogen auf 1-molare Lösung nach Leitfähigkeiten; nur roh berechenbar, Schema $CdX_2 = Cd^{\cdot\cdot} + 2X'$.

Spez. Volum der Lösung: Bezogen auf äquiv.-normale Lösung bei 18^0.

Lösungswärme: Bei 18^0, 1 CdX_2 in 400 Mol H_2O.

Bildungswärme: Für 18^0 und den Zustand der Komponenten bei dieser Temperatur.

Zersetzungsspannung: Für Lösungen, welche je 1 Äquivalent-Ion von $1/2$ $Cd^{\cdot\cdot}$ und Anion im Liter enthalten, als Differenz der Einzelentladungsspannungen gebildet.

Cadmiumfluorid. Das Cadmiumfluorid, $CdF_2 = 150$, ist ein wenig erforschtes Salz. Dargestellt wurde es durch Berzelius.[63]) Außer auf nassem Wege aus Basis und Säure kann es auch durch verschiedene andere Reaktionen erhalten werden[64]), so aus Cd + HF-Gas in der Hitze, ferner ebenso aus $CdCl_2$ + HF, jedoch schwerer. CdO + HF gibt bei Rotglut quantitativ CdF_2. Obwohl es selbst bei 1200° noch wenig flüchtig ist[64]), kann es doch, dem Massenwirkungsgesetze entsprechend, durch Glühen mit HCl in $CdCl_2$, mit H_2S in CdS, bei Rotglut durch H_2O oder O_2 in CdO und durch H in Cd übergeführt werden.[64]) Kristalline Struktur ist nicht festgestellt. Es schmilzt bei 520°[65]) und hat das spez. Gewicht 6,64, nach Clarke und Kebler[66]) 5,994.

Wasser löst bei 25° 0,289 Mol pro Liter[67]), in 1,08 n HF ist die Löslichkeit, wahrscheinlich wegen Bildung von Hydrofluorid, erheblich höher, nämlich 0,372 Mol/l.

Bildungswärme.[68]) Bei 15° ist für gelöstes Salz

$$[Cd] + 2[F] + aq = CdF_2\,aq + 123500 \text{ cal.}$$

Die Neutralisation entwickelt

$$Cd(OH)_2 + 2HF\,aq = CdF_2\,aq + 25560 \text{ cal.}^{69)}$$

Cadmiumchlorid. Das Cadmiumchlorid, $CdCl_2 = 183,3$, von Stromeyer[70]) zuerst beschrieben, ist in mehreren Formen und Hydratisierungsstufen bekannt. Man unterscheidet außer dem Anhydrid ein Mono-, ein Di-, ein Tetra-, ein Pentahydrat. Das Anhydrid ist ein stabiler Stoff, der bei Rotglut im H_2-Strome zwar reduziert[71]), durch O_2 oxydiert[72]) wird, andererseits aber gegen NO_2 sich indifferent verhält.[73]) Es schmilzt bei 566°—570°[74]), siedet bei 964°.[74]) Die Schmelzwärme beträgt ca. 10500 cal[74]), die Verdampfungswärme, indirekt bestimmt, 26000 cal.[74]) Sein spez. Gewicht ist $d^{25°}_{4°} = 4{,}049$[75]) auf das Vakuum bezogen.

Das Monohydrat erhält man aus konzentrierter Lösung durch Fällen mit HCl oder H_2SO_4[76]) (s. u.), ferner in langen Nadeln durch Verdunsten von 58prozentiger Lösung bei 40°.[77]) Es wird bei 120° völlig entwässert. Das Dihydrat erhielt von Hauer[78]) durch Trocknen über H_2SO_4.

Es kristallisiert monoklin[79]) mit $a:b:c = 0{,}4181:1:?$, $\beta = 88°\ 33'$ und hat das spez. Gewicht[75]) 3,339 bei 18,2°, 3,320 bei 23,2°, 3,314 bei 23,6°. Dietz[77]) fand es nicht wieder, dagegen ein Hydrat mit $^5/_2 H_2O$, dessen Existenz er aber nicht als über alle Zweifel erhaben hinstellt. Dieses soll sich aus 58prozentiger Lösung bei Zimmertemperatur monoklin[80]), aus 50—52prozentiger über H_2SO_4 rhombisch abscheiden und bei 38° in $CdCl_2 \cdot H_2O$ übergehen. Das Tetrahydrat $CdCl_2 \cdot 4H_2O$ erhielten Lescoeur[76]) und Dietz[77]), dieser bei —10° aus 58prozentiger Lösung in großen Prismen, die beim Reiben in $CdCl_2 \cdot {}^5/_2 H_2O$ übergingen.

Das Pentahydrat[81]) endlich scheidet sich bei —14° aus 50prozentiger Lösung in Nadeln ab, die bei +21° schmelzen und bei +22° $CdCl_2 \cdot 2H_2O$ abscheiden.

Weitere Aufklärung liefern die Dampfdruckmessungen von Lescoeur und Löslichkeitsbestimmungen von Dietz (s. o.). Der Druck p in mm Hg betrug

$t = 20^0$	p	$t = 60^0$	p	$t = 100^0$	p
Gesätt. Lösung	ca. 12,2	Gesätt. Lösung	ca. 118	$CdCl_2 + 0{,}98\ H_2O$	ca. 151
$CdCl_2 + 4{,}5\ H_2O$	„ 11,0	$CdCl_2 + 1{,}7\ H_2O$	„ 120	„ + 0,18 „	„ 152
„ + 3,5 „	„ 10,5	„ + 0,98 „	„ <20	„ + 0,05 „	„ <20
„ + 1,9 „	„ 8,9				
„ + 1,5 „	„ 7				
„ + 1,07 „	„ 6,5				
„ + 1,01 „	„ 6,2				
„ + 0,96 „	„ <2				

Hieraus ist zu schließen, daß das Monohydrat deutlich charakterisiert ist. Die höheren Hydrate zeichnen sich bei 20° nicht deutlich aus. Über das Monohydrat liegt noch eine Reihe vor:

t	p $CdCl_2 \cdot H_2O$	p Gesättigte Lösung
10		ca. 7,4
20		„ 12,2
60		„ 118
70		„ 182
77		„ 258
80	ca. 50	
90	„ 84	
100	„ 151	
110	„ 232	

Die Löslichkeiten, in a Gramm $CdCl_2$ pro 100 g Lösung resp. b Mol H_2O pro Mol wasserfreies Salz ausgedrückt, fand Dietz zu

$CdCl_2 \cdot 4H_2O$			$CdCl_2 \cdot {}^5/_2H_2O$ rhomb.			$CdCl_2 \cdot H_2O$		
t⁰	a	b	t⁰	a	b	t⁰	a	b
—9	43,58	13,16	—10	44,35	12,76	+10	57,47	7,52
0	49,39	10,42	0	47,37	11,15	+20	57,35	7,56
+10	55,58	8,12	+18	52,53	9,15	+40	57,51	7,51
+15	59,12	7,03	+30	56,27	7,90	+60	57,77	7,43
			+36	57,91	7,39	+80	58,41	7,24
						+100	59,52	6,90

Der Umwandlungspunkt von $CdCl_2 \cdot {}^5/_2H_2O$ in $CdCl_2 \cdot H_2O$ liegt hiernach bei +34°. Dies trifft zusammen mit dem von Cohen[82]) für $CdCl_2 \cdot 2H_2O \longleftrightarrow CdCl_2 \cdot H_2O$ elektrisch ermittelten Punkte 34,1°, und es sind demnach vielleicht die Hydrate mit 2 und $^5/_2\ H_2O$ identisch.

Für höhere Temperaturen bestimmte Étard[83]) Löslichkeiten.

Nach der Lösungswärme unterscheiden sich die Hydrate sehr deutlich. Sie beträgt[84]) für $CdCl_2$ 3380 cal, für $CdCl_2 \cdot H_2O$ 625 cal, für $CdCl_2 \cdot 2H_2O$ —2280 cal, dagegen nach Berthelot[85]) 3000 cal für $CdCl_2$ bei 10°, nach J. Thomsen[86]) bei 18° für 1 $CdCl_2$ auf 400 H_2O +3010 cal, resp. +760 cal für 1 $CdCl_2 \cdot 2H_2O$ + 398 H_2O.

Die Bildungswärmen berechnet Thomsen[86]) zu

$$Cd + 2Cl = CdCl_2 + 93240 \text{ cal},$$
$$Cd + 2Cl + 2H_2O = CdCl_2\,aq + 95490 \text{ cal},$$
$$CdCl_2 + 2H_2O = CdCl_2\,aq + 2250 \text{ cal}.$$

Die wässrige Lösung des $CdCl_2$ zeigt folgende spez. Gewichte:

1. $d_{19,5}^{19,5}$, a = Gramm Salz in 100 g H_2O.[87])

a	13,0	26,9	41,1	55,8	72,5
d	1,1063	1,2106	1,3100	1,4060	1,5060

2. d_{18}, m = Mol $^1/_2 CdCl_2$ pro Liter.

m	d_{18} (Wershoven[88]))	m	d_{18} (Grotrian[89]))
$5{,}512 \cdot 10^{-3}$	0,99910	0,0937	1,0062
10,95 "	0,99958	0,574	1,0437
21,94 "	1,00044	1,203	1,0923
43,89 "	1,0022	1,874	1,1436
66,00 "	1,0039	2,603	1,1984
84,88 "	1,0057	4,373	1,3302
110,2 "	1,0075	6,558	1,4899
		9,067	1,6697

m	d_{25} (J. Wagner[90]))	m	d_{25} (J. Wagner[91]))
2 · 0,672	1,1093	0,1250	1,0098
2 · 1,052	1,1813	0,250	1,0197
2 · 1,785	1,3199	0,500	1,0394
		1,000	1,0779

Die Zahlen Wagners gelten für 25⁰.

Kremers[92]) gibt folgende Tabelle für das spez. Volum v bei t⁰, bezogen auf das von 19,5⁰ (a vergl. oben).

t⁰	a = 19,2	38,4	60,7	78,2	124,8
0⁰	v = 0,99545	0,99353	0,99213	0,99150	0,99080
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00785	1,00930	1,01037	1,01083	1,01128
60	1,01809	1,02053	1,02225	1,02302	1,02369
80	1,03062	1,03368	1,03582	1,03678	1,03736
100	1,04524	1,04853	1,05074	1,05166	1,05199

Bei der Neutralisation von $Cd(OH)_2$ und 2HCl in hoher Verdünnung entwickeln sich 20295 cal.[93])

Die Lösung von $CdCl_2$ ist stark dissoziiert, doch lassen osmotische und elektrische Methoden die für das Jodid charakteristische Komplexbildung an ihr schon erkennen.

Die äquivalente elektrische Leitfähigkeit Λ bei 18⁰ (in reziproken Ohm) fand sich[94]) für m Mol $^1/_2 CdCl_2$ pro Liter.

m	Λ
9	1,4
7	3,0
5	5,3
4	7,2
3	9,9
2	14,4
1	22,4
0,5	30,8

m	Λ	γ
0,2	41,2	
0,1	50,0	
0,05	59	0,51
0,02	73	0,63
0,01	83	0,72
0,005	91	0,79

Der Temperaturkoeffizient (Wershoven) beträgt 0,022 bis 0,023. Dagegen fanden Jones und Knight[95]) bei 25° für 1 Mol $CdCl_2$ in v Liter, bezogen auf $\Lambda_{KCl=50\,l} = 129,7$ (d. h. in Siemenseinheiten ausgedrückt) folgende Molarleitfähigkeiten

v	μ	v	μ	γ
0,932	28,1	74,75	150,3	0,61
1,864	44,9	149,50	171,7	0,69
3,728	62,8	299,0	192,3	0,78
7,456	82,5	598,0	206,5	0,83
14,91	101,5	1495	227,6	0,92
37,375	129,6	2990	242,6	0,98
		5980	255,3	—

Hieraus ist deutlich zu erkennen, daß der Endwert Λ_0 erst bei viel höheren Verdünnungen erreicht wird als bei anderen Salzen. Annähernd kann man ihn, wenn man in den hochverdünnten Lösungen nur $Cd^{\cdot\cdot}$ und Cl' annimmt, aus der Überführungszahl des Anions erhalten. Diese variiert stark mit der Verdünnung (s. u.). Ihr Grenzwert kann zu 0,56 angenommen werden. Da die Beweglichkeit von Cl' bei 18° 65,5 beträgt, so wird $\Lambda_0 = 115$ für $m = 0$, daraus ergibt sich die Beweglichkeit $u_{1/2 Cd}$ von $^1/_2 Cd^{\cdot\cdot}$ zu ca. 49. Bei 25° würde sich Λ_0 für $^1/_2 CdCl_2$ zu 132 ergeben, $u_{1/2 Cd}$ zu 57. Die damit berechneten Dissoziationsgrade γ sind oben beigefügt und gelten für das Schema $CdCl_2 \rightleftarrows Cd^{\cdot\cdot} + 2Cl''$. (Für die letzte Tabelle ist $\mu_0 = 248$).

Osmotische Bestimmungen ergaben folgendes:

Die Dampfdruckdepression[96]) bei 100° in mm Hg hat für a Mol $CdCl_2$ auf 1 kg H_2O die Werte

a	0,5	1	2	3	4	5
Δp	9,6	18,8	36,7	57,0	77,3	99.
$\frac{\Delta p}{760}$	0,0126	0,0248	0,0483	0,0750	0,102	0,130
$\frac{\Delta p}{760 \cdot a}$	0,0252	0,0248	0,0241	0,0250	0,250	0,0260

Gefrierdepressionsbestimmungen, deren Ergebnisse jedoch besonders für verdünnte Lösungen zweifelhaft sind, führten für m Mol $CdCl_2$ pro Liter zu

m	Δ[97])	γ	m	Δ	γ	m	Δ[98])
0,00100	0,0049	0,82	0,0380	0,1664	0,68	0,214	0,727
0,00299	0,0145	0,81	0,0542	0,2226	0,61	0,322	1,022
0,00496	0,0238	0,80	0,0688	0,2735	0,58	0,429	1,298
0,00691	0,0329	0,79	0,0819	0,3211	0,56	0,643	1,832
0,00884	0,0416	0,77				0,858	2,329
0,0200	0,0926	0,75				1,072	2,947

Die Dissoziationsgrade γ gelten für das Schema $CdCl_2 \rightleftarrows Cd^{\cdot\cdot} + 2Cl'$.

Ein Vergleich der γ-Werte beider Methoden zeigt starke Differenzen mit dem Hinweise auf bessere Übereinstimmung bei kleinen Konzentrationen. Man kann daraufhin vermuten, daß für konzentrierte Lösungen des obige Dissoziationsschema unvollständig ist. Einen weiteren Hinweis auf Neigung zur Assoziation bilden die Resultate der Löslichkeitsdepression von TlCl und und $PbCl_2$ durch $CdCl_2$.[99]) Die Wirkung ist in 0,5 normaler Lösung nur ca. halb so stark als die verwandter ternärer Haloide und wächst (relativ) stark mit Abnahme der Konzentration.

Ganz analoge Resultate erhielt Goodwin[100]) bei der Messung von Konzentrationsketten der Art

$$Hg \cdot HgCl - CdCl_2\ I - CdCl_2\ II - HgCl \cdot Hg,$$

resp. der analogen mit Ag und AgCl. Die Potentialdifferenzen π in Volt ergaben sich für die Konzentrationen I und II in Mol/Liter bei 25° zu

I	II	π_{Hg}	π_{Ag}	π ber.
0,2	0,02	0,0584	0,0576	0,0657
0,1	0,01	0,0634	0,0621	0,0695
0,02	0,002	0,0747	0,0760	0,0771
0,01	0,001	0,0801	0,0794	0,0794

Die letzte Kolumne ist mit Hilfe von Leitfähigkeitsdissoziationsgraden berechnet und man sieht, daß diese erst bei der größten Verdünnung zu Resultaten führen, die mit den nach der osmotischen Methode gewonnenen übereinkommen.

Sehr ausgedehnte Messungen der Konzentrationsdoppelkette Hg HgCl $CdCl_2$I Cd $CdCl_2$II HgCl Hg hat Godlewski[102]) ausgeführt. $CdCl_2$I war stets 0,001 molar, d. h. enthielt 0,00009 Gramm $CdCl_2$ pro Gramm H_2O. Wenn h die Anzahl Gramm $CdCl_2$ pro Gramm H_2O bedeutet, so ist die Potentialdifferenz in Millivolt π ($t = 25^0$).

$h \cdot 10^3$	π
0,41	4,0
0,55	5,5
0,92	7,0
3,64	96,4
9,18	114,4
15,0	123,9
25,0	133,0
37,8	139,7
45,0	143,2
55,0	147,9
65,0	152,8
75,0	157,9
85,0	162,0
91,42	165,4
150,0	175,8
200,0	180,6
277,8	185,1
400,0	189,8

$h \cdot 10^3$	π
500,0	192,9
600,0	195,4
722,6	199,0
800,0	201,2
900,0	204,2
974,3	206,5
1050,0	208,4
1132,7	210,1

Für eine andere Kette, Cd — $CdCl_2$ I — $CdCl_2$ II — Cd, fanden sich nach Wright und Thompson[101]), wenn m_1 und m_2 die Konzentrationen in Mol $CdCl_2$ pro 100 Mol H_2O bedeuten, die Potentialdifferenzen π in Millivolt bei 18° (mit einem wahrscheinlichen Fehler $f \leqq + 0{,}5$) zu

m_1	m_2 8,0	4,45	3,1	2,1	0,67	0,25
11,1	16,1	23,8	26,4	33,1	43,3	54,4
8,0		7,7	10,3	17,0	27,2	38,3
4,45			2,6	9,3	19,5	30,6
3,1				6,7	16,9	28,0
2,1					10,2	21,3
0,67						11,1

Vergleicht man das aus den beiden Lösungen $m_1 = 0{,}67$, $m_2 = 0{,}25$ berechnete Verhältnis der Dissoziationsgrade mit Leitfähigkeitswerten, so fehlt auch hier die Übereinstimmung.

Auch die Potentialmessungen von Neumann[58]) und Labendzinski[103]) zeigen, daß die $Cd^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration in $CdCl_2$-Lösung erheblich geringer als in den jedenfalls normal ionisierten Nitratlösungen gleicher Konzentration sind; z. B. ist

$$\text{für } Cd / 1\,n\,CdCl_2 \quad : \varepsilon_c = 0{,}726 \text{ Volt}$$
$$\text{„} \quad Cd / 1\,n\,Cd(NO_3)_2 : \varepsilon_c = 0{,}687$$

wonach das Chlorid nur den etwa zwanzigsten Teil an einfachen $Cd^{\cdot\cdot}$-Ionen, wie das Nitrat, enthält, also im wesentlichen komplexe Ionen bildet.

Labendzinski[104]) fand für die Kette Cd — $CdCl_2$ — Calomelelektrode die Potentialdifferenz π, wenn c Mol $^1/_2 CdCl_2$ im Liter enthalten waren.

Nr.	c	π
1	10	0,686
2	1	0,726
3	0,1	0,738
4	0,01	0,749

Nr.	q	q′
2:4	0,06	0,27
3:4	0,25	0,60

Daraus berechnen sich für das Verhältnis der Dissoziationsgrade unter Berücksichtigung der Diffusionspotentialdifferenz die Werte q. Die Leitfähigkeit liefert q′, so daß von Übereinstimmung keine Rede sein kann. Daher muß auf Vorhandensein komplexer Ionen geschlossen werden.

Auch aus Godlewskis Resultaten (s. o.) folgen für i bei c Mol/Liter Werte, die von denen der Leitfähigkeit i′ stark abweichen:

c	i	i'
0,01	2,370	2,378
0,1	1,741	1,841
1	2,035	1,467

Nach Goodwin[105]) ergaben gleichkonzentrierte Lösungen von $CdCl_2$ einerseits, $CdBr_2$, CdJ_2, $Cd(NO_3)_2$ andrerseits in der Kette $Cd — CdCl_2 — CdX_2 — Cd$ die Potentialdifferenzen π, mithin das Verhältnis φ der $Cd^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration für $CdCl_2 : CdX_2$

	π	φ
Cl — Br	+0,005	1,5
Cl — J	+0,015	3,6
Cl — NO_3	—0,024	0,14

Entscheidend tritt aber die Messung der Überführungszahlen hinzu. Nach der von Kohlrausch und Holborn ausgeführten Interpolation[106]) entsprechen den Konzentrationen von m Mol $^1/_2 CdCl_2$ pro Liter bei mittlerer Temperatur folgende Überführungszahlen des Anions (Grenzwert ca. 0,55 s. o.).

m	0,01	0,02	0,1	0,2	0,5	1	1,5	2	3	5	7
$n_{Cl'}$	0,57	0,58	0,59	0,62	0,65	0,69	0,72	0,745	0,767	0,865	0,995.

Hiernach ist für konzentrierte Lösungen die Existenz komplexer Anionen bewiesen.

Neuerdings ist das Zahlenmaterial vermehrt worden. Goldhaber und Bukschnewski[106]) fanden für v-Liter pro Mol $CdCl_2$ bei 18°:

v	15,87	23,99	31,99	47,92	63,1	79,7	99,8	119,9	176,8	230,9	312,4
n	0,571	0,569	0,568	0,571	0,569	0,569	0,570	0,573	0,568	0,570	0,570

also völlige Konstanz schon in 0,05 molarer Lösung; während Hittorf[106]) bei vier Versuchen ohne Diaphragma in konzentrierter Lösung bei t° zu folgenden Zahlen kam:

v	0,243	0,524	0,7533	2,692
n	1,137	0,801	0,724	0,589
t°	22	18,6	19	17

Tierische Membranen als Diaphragmen liefern erheblich andere Zahlen.

Auch aus den von Kümmell[106]) aus der Messung von Konzentrationsketten abgeleiteten Überführungswerten ergibt sich, daß bereits in ca. 0,1 normaler Lösung Konstanz von n nahezu erreicht ist. Es fand sich bei Kombination der Lösungen von c Mol $^1/_2 CdCl_2$/Liter

c	n
0,1—0,01	0,575
0,05—0,005	0,568
0,02—0,002	0,562
0,01—0,001	0,583

Indessen scheint es, daß der Mittelwert 0,570 doch noch ein wenig zu hoch ist, da Kümmell direkt 0,552 fand.

Die Temperaturkoeffizienten von Ketten mit $CdCl_2$-Lösung sind gleichfalls untersucht worden. Für 19prozentige Lösung gab die Kette $Cd | CdCl_2 | AgCl | Ag$ einen Temperaturkoeffizienten von —0,000252.[107]) Hagenbach[108]) fand die Potentialdifferenz der Kette $Cd — CdCl_{2\,kalt} — CdCl_{2\,warm} — Cd$ in Volt für 70° Unterschied und die Verdünnungen v zu:

v	1	10	100	1000
π	0,0591	0,0585	0,0561	0,0540

Der Gang mit der Verdünnung kann nur als qualitativ sichergestellt gelten.

Bouty[109]) fand einen ähnlichen Wert: 0,000615 Daniell pro Grad, Proportionalität bis 60° und Unabhängigkeit von der Verdünnung.

Der Temperaturkoeffizient der Halbkette HgHgCl — $CdCl_2$ wurde gefunden zu[110])

v =	1	10	100
$\frac{d\pi}{dt}$ =	+0,00068	0,00082	0,00097

resp. für m Mol $^1/_2 CdCl_2$ pro Liter[111])

m	2,7	1,4	0,5	0,25
$\frac{d\pi}{dt}$	+0,000681	0,000702	0,000721	0,000789

und für die analoge Silberkette[111])

m	1,5	1,0	0,3
$\frac{d\pi}{dt}$	+0,000353	+0,000310	+0,000458.

Die Zersetzungsspannung ist nach Le Blanc[112]) ca. 1,74 Volt für $CdCl_2$-Lösung.

Bezüglich der Viskosität ist folgendes festgestellt. Bezeichnet η die auf H_2O bezogene innere Reibung bei m Mol $^1/_2 CdCl_2$ pro Liter, so ist[113])

m	1,0	0,5	0,25	0,125
η	1,1342	1,0631	1,0310	1,0202

und bei verschiedenen Temperaturen und dem Prozentgehalte p an $CdCl_2$, wenn die innere Reibung von H_2O bei 0° $\eta_0 = 1$ ist[114]) (d = spez. Gewicht bei Zimmertemperatur):

d	p	t^0 = 15	25	35	45
1,3199	24,79	η = 1,0402	0,8037	0,6458	0,5358
1,1813	16,30	η = 0,8894	0,7047	0,5755	0,4721
1,1093	11,09	η = 0,7746	0,6053	0,4910	0,4073

Die Oberflächenspannung wurde mittels der Steighöhenmethode gemessen. Es betrug die Höhe h in mm der Säule vom Radius 0,25 bei 15° und a Gramm $CdCl_2$ in 100 ccm H_2O[115]):

a	0	5	10	15	20	25
h	60,6	58,5	56,3	54,5	53,0	51,9

oder[116]) für 1 Mol $^1/_2 CdCl_2$ pro Liter H_2O und das spez. Gewicht $d_{15^0} = 1,078$, $h = 57,2$, mithin $d \cdot h = 61,8$. D. h. die Oberflächenspannung beträgt für diese Lösung $\frac{h \cdot d}{8} = 7,15$ Milligramm pro Millimeter, während reines Wasser in absoluten Einheiten nach Valsons Zahl 7,00 ergibt.

Die Diffusionsgeschwindigkeit bei 12,5° ist von Coleman[117]) gemessen, jedoch nicht in allgemein vergleichbarem Maße ausgedrückt worden.

Spezifische Wärme.[118]) Enthält die Lösung p % $CdCl_2$, so sind n Mol H_2O pro Mol $CdCl_2$ vorhanden, beträgt das Molargewicht des Lösungsmittels m, das des Salzes M, die spezfische Wärme der Lösung c, des Lösungsmittels γ, so ist $\alpha = (M + m \cdot n) c - m \cdot n \cdot \gamma$ die Molarwärme des gelösten Stoffes. (c ist gemessen zwischen den angegebenen Grenzen) ($\gamma_{30-0} = 0,98555$, $\gamma_{50-0} = 0,98514$, $\gamma_{70-0} = 0,98966$ für H_2O) für das feste Salz ist die spezifische Wärme in der Tabelle angegeben

p	n	c_{30-0}	α	c_{50-0}	α	c_{70-0}	α
—	—	0,09362	17,08	0,09533	17,39	0,09701	17,70
47,65	11,16	0,56910	20,35	0,56367	18,37	0,56577	18,26
32,15	21,44	0,70187	18,82	0,69174	13,22	0,69419	12,87
77,12	49,18	0,83149	15,62	0,80956	—7,40	0,87409	—6,56

Optische Eigenschaften. Über die Refraktion besitzen wir Messungen von Jahn[119]), Le Blanc und Rohland[120]), Gladstone und Hibbert[121]), Bender[122]), de Muynck.[123]) Jahn gibt folgende Tabelle des Exponenten für die α- und β-Linie von H_2 und für die D-Linie, wobei a die Anzahl g pro ccm, A und B die Konstanten der Formel von Cauchy bedeuten:

a	$d_{20^0}^{20^0}$	n_α	n_D	n_β	A	B	S
0,3765	1,3200	1,3884	1,3908	1,3964	1,3788	0,4174	1,1862
0,5007	1,2776	1,3799	1,3828	1,3876	1,3705	0,4044	1,1494
0,2956	1,1751	1,3629	1,3650	1,3700	1,3543	0,3695	1,1146
0,1954	1,1550	1,3577	1,3599	1,3646	1,3494	0,3578	1,1637

Nach Bender ist bei t^0 und dem Gehalte von m Mol $^1/_2 CdCl_2$ pro Liter bei 15^0

m	n_α	t^0	n_D	t^0	n_β	t^0	n_γ	t^0
3	1,36940	18,9	—	—	1,37670	18,9	1,38086	19,0
4	1,38117	20,1	1,38333	20,9	1,38898	20,1	1,39312	20,5
5	1,39299	19,9	—	—	1,40129	20,1	1,40586	20,3

De Muynck gibt für 15^0 und die Konzentration a Gramm pro 100 g Lösung:

a	57,524	41,547	29,977	21,431	14,761
n_D	1,47314	1,41950	1,38938	1,37127	1,35835
$d_{4^0}^{18^0}$	1,852	1,515	1,330	1,210	1,142

Die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene ist ebenfalls von Jahn (l. c.), sowie von Oppenheimer[124]) bestimmt worden. Die Resultate Jahns enthält die obige Tabelle unter S als spezifische, auf die von H_2O bezogene Drehung. Oppenheimer fand bei $20,5^0$ und m Mol pro Liter

m	3,80	2,61	1,76	1,29	0,93	0,52
$d_{20,5}$	1,5645	1,3941	1,2435	1,1977	1,1404	1,0801
S	1,15	1,14	1,18	1,12	1,14	1,14

Nach Kahlenberg u. a. soll die Lösung von 0,5 Mol $^1/_2 CdCl_2$ pro Liter bei 55^0 zu 0,024 Proz. hydrolysiert sein. Dieser abnorm hohe Betrag wurde jedoch aus Inversionsmessungen[125]) abgeleitet und erscheint sehr zweifelhaft, da $CdCl_2$-Zusatz die Inversion durch HCl beschleunigt.[126]) Daß bei höherer Temperatur merkliche Hydrolyse Platz greift, wird auch von Bein[127]) für möglich gehalten.

Wir besitzen ferner Daten über das Verhalten von $CdCl_2$ in nichtwässrigen, resp. nicht reinwässrigen Lösungsmitteln. Es beträgt die prozentuale Depression der Leitfähigkeit bei 25^0 durch Zusatz von 1 Volumprozent Nichtleiter zum Wasser für die Äquivalentverdünnungen v[128])

v	CH_3OH	C_2H_5OH	Iso C_3H_7OH	$(C_2H_5)_2O$	$(CH_3)_2CO$
6	2,38	3,05	3,28	2,63	2,21
60	2,24	2,85	3,09	2,46	2,08

In 100 g Methylalkohol lösen sich 1,71, in Äthylalkohol 1,52 g $CdCl_2$ bei 15,5° (Lobry de Bruyn[128a])), Die Leitfähigkeit in CH_3OH bestimmte Coffetti[128b]), die Überführungszahl in C_2H_5OH Carrara[128c]), elektromotorische Kräfte alkoholischer Lösungen Campetti.[128d])

$CdCl_2$ löst sich in Urethan mit normalem Molargewichte[129]), es löst sich ferner in Äthylacetat[130]), in Aceton[131]), jedoch wenig, ferner in anderen organischen Stoffen, jedoch ohne elektrische Leitfähigkeit zu zeigen.[132]) Die Löslichkeit in 100 g CH_3OH bei 15,5° beträgt 1,71 g, in C_2H_5OH ebenso 1,52 g.[133]) Die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene in C_2H_5 hat Jahn[134]) bestimmt.

Das geschmolzene $CdCl_2$ ist insbesondere hinsichtlich seines elektrochemischen Verhaltens mehrfach studiert worden. Die spez. Leitfähigkeit k in S.E. ist bei t°[135])

t°	$k \cdot 10^8$	t°	$k \cdot 10^8$	t°	$k \cdot 10^8$	t°	$k \cdot 10^8$
580	1470	530	980	470	43	410	16
570	1390	520	620	460	36	400	13
560	1320	510	330	450	30	390	10
550	1240	500	100	440	26	380	8,5
540	1156	490	75	430	22	370	7
538	1140	480	55	420	19		

Da der Schmelzpunkt 538° keine auffällige Änderung in k verursacht, so dürfte das Präparat nicht rein gewesen sein, so daß es schon vorher flüssige Teile enthielt. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt nach Weber (s. S. 440) in der Tat erheblich höher.

Die Schmelze zeigt nach Garrard[136]) zwei Zersetzungspunkte bei der Elektrolyse: bei 0,715 Volt und 1,225 Volt.

Die elektromotorische Kraft der Kette $Cd - CdCl_2 - Cl_2$ gibt Weber[137]) zu $\pi = 1{,}3680 - 0{,}000580 \cdot (t^0 - 590^0)$ zwischen 590° und 780° an.

Die Oberflächenspannung des geschmolzenen Salzes hat Motylewski[137a]) studiert.

Nach Morse und Jones[138]) löst $CdCl_2$ in geschmolzenem Zustande Cd und bildet Cd_4Cl_7 (analog Cd_4Br_7, das Jodid soll $Cd_{12}J_{23}$ sein und ist darum recht zweifelhaft).

Cadmiumbromid. Cd und Br wirken kalt nicht merklich aufeinander, wohl aber entsteht $CdBr_2 = 272{,}3$ bei Rotglut.[139]) Auch durch Kochen von beiden Komponenten mit H_2O kann es erhalten werden.[139]) Es schmilzt bei 571°[140]), oder nach neuerer Angabe bei 580°[141]), siedet bei 863°[141]), nach älteren Messungen schon bei 806—812°[142]) und ist, da es im Dampfzustande normales Molargewicht zeigt[143]), bei Rotglut unzersetzt flüchtig.[139]) Die Schmelzwärme, indirekt bestimmt, beträgt 5000—5200 cal[141]), die Bildungswärme aus Cd und Br_2 76300 cal[144]), resp. 75200 cal[145]), das Hydrat:[145]) $Cd + Br_2 + 4H_2O = CdBr_2\,4H_2O + 82930$ cal resp. $CdBr_2 + 4H_2O = CdBr_2\,4H_2O + 7730$ cal. Es wird bei Rotglut durch H_2 leicht reduziert[146]), durch O_2 oxydiert[147]), gegen NO_2 ist es nur wenig empfindlich.[148])

Das spez. Gewicht des festen $CdBr_2$ beträgt $d_{4^0}^{15^0} = 5{,}196$, korrigiert für das Vakuum.[149]) Im festen Zustande ist $CdBr_2$ teils als Anhydrid, teils in verschiedenen Hydratstufen bekannt. Nachdem schon Croft[150]) angegeben, daß $CdBr_2 \cdot 4H_2O$ existiere, aber in trockner Luft alles H_2O verliere, Rammelsberg[151]) dagegen das Tetrahydrat in langen Nadeln erhalten hatte, die bei 100° ca. die Hälfte, bei 200° alles H_2O verloren, sind in neuerer Zeit von Lescoeur[152]) Dampfdruckmessungen ausgeführt worden, die folgendes Resultat ergaben, wenn p den Druck in mm Hg bedeutet:

$t = 20^0$	p	$t = 60^0$	p
Gesättigte Lösung	ca. 10	Gesättigte Lösung	ca. 122
$CdBr_2 + 4{,}5\ H_2O$	9	$CdBr_2 + 3{,}5\ H_2O$	130
„ $+ 1{,}06$ „	9	„ $+ 1{,}8$ „	124
„ $+ 0{,}1$ „	8,8	„ $+ 0{,}13$ „	<20
„ $+ 0{,}01$ „	<2		

Die (an $CdBr_2$?) gesättigte Lösung hat

t^0	10	20	30	40	60	70	80
p	ca. 6	10	16	40	122	188	279.

Endlich hat Dietz[153]) durch Löslichkeitsbestimmungen die Grenzen der Existenzgebiete verschiedener Hydrate zum Teil festgelegt. Er erhielt bei 38^0 $CdBr_2H_2O$, unter 36^0 $CdBr_2 \cdot 4H_2O$, das bei 145^0 alles Wasser verlor. Bedeutet nun a die in 100 g der Lösung enthaltenen Gramme $CdBr_2$, b die Anzahl Mol H_2O auf 1 $CdBr_2$, so ist

	$CdBr_2 \cdot 4H_2O$				$CdBr_2H_2O$					
t^0	0	18	30	38	35	40	45	60	80	100
a	37,92	48,90	56,9	61,84	60,29	60,65	60,75	61,10	61,29	61,63
b	24,74	16,10	11,45	9,32	9,95	9,80	9,76	9,62	9,54	9,41

Hiernach liegt der Umwandlungspunkt bei etwa 36^0, und in der Tat geht $CdBr_2 \cdot H_2O$ unter H_2O in das Tetrahydrat über.[154]) Ein Hydrat mit $^5/_2\,H_2O$ wie das bei $CdCl_2$ vermutete konnte Dietz nicht erhalten, wohl aber $Cd_2Cl_2Br_2 \cdot 5H_2O$.

Für höhere Temperaturen fand Étard[155]) den Gehalt

t^0	104	155	170	215	232	245
a	61,8	63,7	65,2	69,9	70,1	71,5

Lösungswärme. Die Auflösung von 1 $CdBr_2$ in 400 H_2O entwickelt +440 cal bei 18^0, die von 1 $CdBr_2 \cdot 4H_2O$ in 596 H_2O verbraucht 7290 cal.[156])

Das spez. Gewicht der $CdBr_2$-Lösungen beträgt bei $19{,}5^0$, wenn a Gramm in 100 g H_2O gelöst sind:[157])

a	29,8	64,3	91,1
$d_{19,5}^{19,5}$	1,2337	1,4690	1,6496

für verdünntere Lösungen, welche m Mol $^1/_2\,CdBr_2$ im Liter enthalten, bei 18^0

m	d_4^{18} [158])	m	d_4^{18} [159])
$2{,}386 \cdot 10^{-3}$	0,99900	$75{,}1 \cdot 10^{-3}$	1,0073
5,517 „	0,99935	390 „	1,0437
11,34 „	1,00002	813 „	1,0916
18,67 „	1,0010	1781 „	1,2004
37,43 „	1,0031	2936 „	1,3288
75,15 „	1,0075	4904 „	1,5464

Das spez. Volum bei t^0, bezogen auf das von $19{,}5^0$, findet Kremers[160]) zu

t^0	a = 24,3	44,5	68,1
0	0,99426	0,99226	—
19,5	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00872	1,01013	1,01122
60	1,01944	1,02172	1,02341
80	1,03216	1,03481	1,03690
100	1,04665	1,04942	1,05157

Den Gleichgewichtszustand des Salzes in wässriger Lösung zu beurteilen gestatten, wenn auch nicht eben mit großer Genauigkeit, die Leitfähigkeit und das osmotische Verhalten. Die äquivalente elektrische Leitfähigkeit bei 18° in reziproken Ohm geben Kohlrausch und Holborn[161]) an wie folgt, wenn m Mol $^1/_2 CdBr_2$ in 1 Liter gelöst sind:

m	Λ	γ
5	5,3	
4	7,0	
3	9,1	
2	13,3	
1	18,3	0,16
0,5	25,3	0,22
0,2	36,2	0,31
0,1	44,6	0,39
0,05	53,2	0,46
0,02	65,5	0,56
0,01	76,3	0,66
0,005	86,5	0,75
0,002	99	0,85

Für Λ_0 erhält Wershoven 125, aus dem Grenzwerte der Überführungszahl des Anions n = 0,57 (s. u.) und der Beweglichkeit des Br′ v = 66.5 berechnet sich 116. Diese Zahl führt zu den oben verzeichneten $\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$. Den Temperaturkoeffizienten fand Wershoven zu 0,0235 im Mittel. Weiterhin fanden bei 25° Jones und Knight[162]) für m Mol $^1/_2 CdBr_2$ pro Liter

m	Λ	γ
0,770	22,0	0,17
0,3844	30,6	0,23
0,1922	40,3	0,30
0,0961	50,8	0,38
0,0480	61,5	0,46
0,01922	77,0	0,58
0,00961	88,6	0,67
0,00480	100,5	0,76
0,002406	111,5	0,88
0,001201	122,0	0,92
0,000601	129,2	0,97
0,000300	136,9	—

Λ_0 berechnet sich wieder aus der Überführungszahl n = 0,58 und $v_{Br'} = 76{,}5$ (ca.) zu $\Lambda_0 = \frac{76{,}5}{0{,}57} = 132$, mit dem Temperaturkoeffizienten 0,0235 (s. o.) zu $116 \cdot (1 + 7 \cdot 0{,}0235) = 136$. Zur Berechnung von γ ist hier $\Lambda_0 = 133$ benutzt.

Von osmotischen Bestimmungen seien zuerst die Dampfdruckdepressionen Δp erwähnt[163]), die durch m Mol $CdBr_2$ in 1 kg H_2O bei 100° bewirkt werden, ausgedrückt in mm Hg.

m	0,5	1	2	3	4
Δp	8,6	17,8	36,7	55,7	80
$\frac{\Delta p}{p}$	0,0113	0,0234	0,0483	0,0734	0,105

Des weiteren liegen einige Serien von Gefrierdepressionen vor. Es fand Jones[164]) für m Mol $CdBr_2$ pro Liter:

m	Δ	$\gamma = \frac{i-1}{2}$
0,00125	0,0066	0,93
0,00325	0,0163	0,86
0,00522	0,0247	0,79
0,00719	0,0331	0,75
0,00913	0,0419	0,74
0,01252	0,0562	0,71
0,0363	0,1393	0,54
0,0626	0,2166	0,44
0,0720	0,2438	0,42
0,0809	0,2689	0,40
0,0894	0,2938	0,39
0,0974	0,3201	0,39
0,1051	0,3349	0,36
0,1124	0,3564	0,36

Später fanden Jones und Chambers[165]) für höhere Konzentrationen

m	Δ
0,22	0,652
0,44	1,213
0,66	1,738
0,88	2,277

Aus dem Vergleiche beider Methoden läßt sich vorläufig nicht viel schließen, nur soviel scheint sicher, daß $CdBr_2$ wie das Chlorid ein Elektrolyt von mittlerer Stärke ist, und daraufhin darf vermutet werden, daß das einfache Dissoziationsschema $CdBr_2 \rightleftarrows Cd^{\cdot\cdot} + 2Br''$, welches hier angenommen ist, den Tatsachen nicht entspricht.

Zu demselben Schlusse leitet die Bestimmung der Überführungszahl des Anions, welche nach konzentrierten Lösungen hin (29 Proz. $CdBr_2$) dasselbe Ansteigen (bis nahezu 0,2) zeigt wie die des $CdCl_2$[166]), während für 0,010 bis 0,0026 Mol $^1/_2 CdBr_2$ pro Liter der Wert 0,584 gefunden wurde[167]), so daß der Grenzwert vermutlich 0,57 erreicht. In konzentrierten Lösungen trat übrigens eine auffallend große Temperaturabhängigkeit zutage, die zwar von Gordon selbst als zweifelhaft angesehen wird[166]), aber qualitativ durchaus nichts Unwahrscheinliches hat, da diese Erscheinung auch bei anderen Elektrolyten, insbesondere solchen, die zur Komplexbildung neigen, vorkommt. Im Mittel ist für eine Lösung, die 29 g $CdBr_2$ in 100 g enthält, bei t^0

t_2	n
8	0,894
40	1,040
75	0,970

Die vollständigste Serie haben Goldhaber und Bukschnewski[106]) geliefert ($t = 18^0$), es ist darnach n_{Anion} für v Liter pro Mol

v	1,99	3,98	8,00	11,99	16,01	23,99	32,02	48,02
n	0,782	0,650	0,601	0,577	0,570	0,567	0,566	0,569
v	63,88	79,75	99,95	119,8	179,0	240,1	299,2	
n	0,570	0,569	0,573	0,567	0,571	0,573	0,576	

der Grenzwert $n = 0,569$ ist also schon bei mäßiger Verdünnung erreicht.

Daß $CdBr_2$ ein etwas schwächeres Salz ist als $CdCl_2$, beweist die Messung der Kette Cd — $CdCl_2$ — $CdBr_2$ — Cd [168]), welche einige Millivolt Potentialdifferenz zeigte.

Gegen Zusatz von KBr ist die $Cd^{··}$-Ionenkonzentration der Lösung stark empfindlich. [169])

Die Abhängigkeit des Gleichgewichtes in der Lösung von der Temperatur (s. o.) scheint auch aus der Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten der Halbkette Cd — $CdBr_2$ von der Verdünnung hervorzugehen. Hagenbach [170]) fand für 70^0 Differenz und die Verdünnung v Liter den Potentialsprung der Kette $Cd_{Amalg.}$ — $CdBr_2$ kalt — $CdBr_2$ warm — $Cd_{Amalg.}$ zu π Volt.

v	10	100	1000	10000	100000
π	0,0617	0,0599	0,0551	0,523	0,589?

Der Gang scheint qualitativ sichergestellt.

Für die Neigung zur Komplexbildung spricht auch das Resultat Wildermanns [171]), nach welchem $CdBr_2$ in wässriger Lösung Br addiert.

Die Oberflächenspannung hat Valson [172]) bestimmt. Er fand die kapillare Steighöhe in der Röhre vom Durchmesser 0,5 mm bei 15^0, wenn in 100 ccm H_2O a Gramm $CdBr_2$ gelöst waren, zu h mm

a	0	5	10	15	20	25	30	35
h	60,6	58,2	56,0	54,0	52,3	51,0	50,2	49,0

und für 1 Mol $^1/_2 CdBr_2$ im Liter H_2O bei 15^0 $h = 55,0$, das spez. Gewicht $d = 1,113$, also $d \cdot h = 61,2$ und die Oberflächenspannung daher zu 7,66.

Die spezifische Wärme studierte Helmreich [118]) (Bezeichnungen vergl. $CdCl_2$)

p	n	c_{30-0}	α	c_{50-0}	α	c_{70-0}	α
—	—	0,06561	17,8	0,06690	18,14	0,06809	18,47
41,98	20,87	0,60533	21,64	0,60066	18,79	0,60204	17,99
31,88	32,27	0,69693	21,78	0,68799	14,41	0,68968	13,23
16,13	78,52	0,84123	24,60	0,83002	6,34	0,83357	5,99

Optische Eigenschaften.

Der Brechungsexponent für die D-Linie bei 15^0, wenn die Lösung p Gramm in 100 enthält, ist [173])

p	41,961	32,289	23,973	20,552	11,983	6,543	3,734	1,927
n	1,41386	1,39215	1,37180	1,36555	1,35125	1,34309	1,33916	1,33665

Jahn [174]) fand bei 20^0 für a Gramm pro ccm die n für D, H_α und H_β, sowie die Konstanten A und B der Cauchyschen Formel zu

a	n_α	n_D	n_β	A	B	S
0,3935	1,3793	1,3817	1,3876	1,3692	0,4346	1,2960
0,1918	1,3550	1,3572	1,3621	1,3464	0,3718	1,3128

Nach Hallwachs [175]) übertrifft der Brechungsexponent n_D, wenn 1 Mol $^1/_2 CdBr_2$ in v Litern gelöst ist, bei $18,5^0$ den von H_2O um ρ, und die äquivalente Refraktion beträgt AR.

v	ρ	AR	$d_{18,5}^{18,5}$
1,0590	0,016082	24,267	1,108078
4,2438	0,004128	24,313	1,027283
17,008	0,001047	24,39	1,006846
34,059	0,0005277	24,52	1,003422

Bender[176]) maß n_α, n_D, n_β, n für 4 Mol $^1/_2 CdBr_2$ pro Liter bei t^0 zu

n_α	t^0	n_D	t^0	n_β	t^0	n_γ	t^0
1,39574	19,7	1,39835	20,2	1,40484	19,9	1,40996	20,0

und berechnete daraus den Modul $3,8 \cdot 10^{-3}$ für $^1/_2$Cd (bezogen auf KCl).

Die Refraktion für Na-Licht wurde auch von Le Blanc und Rohland untersucht.[177])

Die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene war Gegenstand der Untersuchungen von Jahn[178]) und Forchheimer.[179]) Die obenstehende Refraktionstabelle Jahns enthält unter S die spezifische auf H_2O bezogene Drehung. Forchheimer fand die spezifische Drehung σ und die molare M für m Mol $CdBr_2$ pro Liter bei 20° zu

m	σ	M
2,774	1,336	20,18
1,997	1,329	20,07
0,973	1,321	19,95
0,5138	1,335	20,17

Nichtwässrige Lösungsmittel. Die prozentuale Erniedrigung des Leitvermögens bei 25° durch Zusatz von 1 Volumprozent Nichtleiter zum Wasser für 0,05 Mol $^1/_2 CdBr_2$ pro Liter wurde gefunden[180]) zu

CH_3OH	C_2H_5OH	$(C_2H_5)_2O$	$(CH_3)_2CO$
2,3 Proz.	2,82 Proz.	2,52 Proz.	2,05 Proz.

Die molare Leitfähigkeit bei 18° in C_2H_5OH für 0,001 Mol $^1/_2 CdBr_2$ pro Liter ist[181]) $14 \cdot 10^{-9}$, in Propionitril wurde sie von Dutoit und Aston[182]) gemessen.

Nach Cattaneo beträgt die molare Leitfähigkeit μ, wenn in 1 Liter äthylalkoholischer Lösung c Mol $CdBr_2$ vorhanden sind (korrigiert für die Leitfähigkeit des Alkohols). Die Temperatur ist 18,0 das spezifische Gewicht d_{18} (Siemenseinheiten)

c	d_{18}	μ
0,3607	0,832	11,6
0,1973	0,814	11,4
0,0990	0,804	11,0
0,0099	0,795	10,9
0,0058	0,794	9,5
0,0015	0,794	12,8

Die spezifische Wärme in Alkohol bestimmte Helmreich.[118])

Refraktion und elektromagnetische Drehung in C_2H_5OH bestimmte Jahn[183]) (vergl. oben) d = spez. Gewicht.

a	d	n_α	n_D	n_β	A	B	S
0,27097	1,0464	1,3950	1,3970	1,4027	1,3856	0,4037	1,3688
0,16088	0,94361	—	—	—	—	—	1,3880

An geschmolzenem $CdBr_2$ bestimmte Graetz[184]) die spez. Leitfähigkeit k bei t^0 in Siemenseinheiten. Auch hier ist aus den S. 449 bei $CdCl_2$ angegebenen Gründen anzunehmen, daß das Präparat unrein war.

t^0	620	610	600	590	**585**	580	570	560	550	540	530	520	510
$k \cdot 10^8$	302	296	288	283	280	235	120	50	25	12,5	7	4	2,8

mit schwachem Knick beim Schmelzpunkte.

Garrard[185]) fand in der Kurve der Zersetzungsspannungen bei 591° zwei Knickpunkte: bei 0,62 und 0,91 Volt.

Die elektromotorische Kraft der Kette Cd — $CdBr_2$ — Br wurde zwischen 610° und 780° zu $\pi = 1{,}1319 - 0{,}000486 \cdot (t - 610)$ gefunden.[186]

Über die Kapillarität des geschmolzenen Salzes vergl. Motylewski.[137a]

Cadmiumjodid. Cadmiumjodid, $CdJ_2 = 366{,}1$, ist seit Stromeyer[187] bekannt und bisher in festem Zustande nur wasserfrei beobachtet worden. Es kristallisiert hexagonal mit dem Achsenverhältnisse a : b = 0,8599 : 1[188] und hat das spez. Gewicht $d_4^{18} = 5{,}9857$, $d_4^{13,5} = 5{,}9738$[189], $d^{10} = 4{,}576$.[190] Diese Differenz veranlaßte Clarke und Kebler[191] zu einer Untersuchung, die sie zu dem Schlusse der Existenz zweier isomerer Modifikationen, β leicht und α schwer führte. Je nach dem Darstellungsverfahren resultierte β, bräunlich, von d = 4,688, das durch Trocknen bei 50° immer schwerer wurde, und α, weiß, beständig bei 250°, von d = 5,543 bis 5,660. Es muß als wahrscheinlich gelten, daß die β-Form lediglich ein unreines Präparat darstellt, den gleichen Schluß zieht auch Short.[192] Fullertons Zahlen verdienen als die größten das meiste Vertrauen.

Die Bildungswärme beträgt nach Thomsen[193]

$$Cd + J_2 = CdJ_2 + 48830 \text{ cal.}$$

Der Schmelzpunkt liegt bei 404°[194], der Siedepunkt bei 708° bis 719°[195], den linearen Ausdehnungskoeffizienten fand Fizeau[196] zu $2{,}9161 \cdot 10^{-5}$. Im Dampfzustande ist CdJ_2 partiell dissoziiert[197] und leitet die Elektrizität.[198] Es wird bereits bei gewöhnlicher Temperatur von NO_2 nach

$$CdJ_2 + NO_2 = CdO + NO + J_2 + 66400 \text{ cal}$$

oxydiert, im Gegensatz zu $CdBr_2$ und $CdCl_2$.[199]

Bei Rotglut wird es durch H_2 reduziert.[200]

Die Löslichkeit in H_2O hat Dietz[201] gemessen. Die gesättigte Lösung enthält bei t° a Gramm CdJ_2 in 100 g, resp. b Mol H_2O auf 1 CdJ_2.

t°	0	18	50	75	100
a	44,39	46,02	49,35	52,65	56,08
b	25,41	23,85	20,87	18,29	15,92

Für höhere Temperaturen fand sich[202]

t°	135	140	165	185	202	255
a	62,9	63,1	68,1	70,7	73,3	81,5

Lösungswärme. Bei 18° entwickelt die Auflösung von 1 CdJ_2 in 400 H_2O — 960 cal.[203]

Die spez. Gewichte der Lösungen bei 18° sind für m Mol $\frac{1}{2}CdJ_2$ pro Liter

m	d^{18} (Wershoven[204])	m	d^{18} (Grotrian[205])
0,00235	0,99908	0,0562	1,0073
0,00550	0,99956	0,278	1,0413
0,01120	1,0005	0,599	1,0885
0,02195	1,0021	0,913	1,1354
0,03302	1,0038	1,274	1,1890
0,04411	1,0056	2,138	1,3171
0,05522	1,0072	3,254	1,4821
		3,770	1,5576

Bei a Gramm auf 100 g H_2O ist[206]

a	21,4	43,7	88,5
$d_{19,5}^{19,5}$	1,1681	1,3286	1,6139

Das spez. Volum, bezogen auf das von 19,5 ist bei t°[207]

a	t^0					
	0	19,5	40	60	80	100
22,6	0,99461	1,00000	1,00863	1,01935	1,03218	1,04667
46,4	—	1,00000	1,01027	1,02198	1,03523	1,04995

Das CdJ_2 nimmt unter seinen Verwandten eine besondere Stellung ein, indem es als Verbindung zweier Stoffe, die beide eine Tendenz zur Assoziation besitzen, Lösungen bildet, welche erhebliche Mengen komplexer Ionen enthalten. Die äquivalente Leitfähigkeit bei 18⁰ beträgt nach Kohlrausch und Holborn[208]) für m Mol $^1/_2$ CdJ_2 pro Liter in reziproken Ohm Λ, die molare bei 25⁰ nach Zelinsky und Krapiwin[209]) ($v = l/CdJ_2$) μ in Siemens-Einheiten

18⁰			25⁰	
m	Λ	$\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$	v	μ
4	7,9		8	49,03
3	9,9		16	62,98
2	12,1		32	81,96
1	15,4	0,13	64	104,7
0,5	18,3	0,15	128	129,0
0,2	24,2	0,20	256	153,6
0,1	31,0	0,26	512	178,6
0,05	40,1	0,33	1024	201,9
0,02	53,9	0,45	2048	221,8
0,01	65,6	0,55	4096	238,1
0,005	76,7	0,64	8192	249,7
0,002	92	0,76	16384	260,2
			32768	272,2

Man erkennt, daß der Grenzwert noch bei m = 0,002 keineswegs erreicht ist, Wershoven gibt ihn zu 121 an. Der Grenzwert der Überführungszahlen ist unsicher (s. u.), setzen wir ihn zu 0,553 an, so wird $\Lambda_0 = 120$. Damit sind die γ-Werte berechnet, nach denen die Dissoziation sich als die eines nur mittelstarken Elektrolyten darstellt. Die der Berechnung zugrunde gelegte Annahme des Dissoziationsschemas $CdJ_2 \rightleftarrows Cd^{\cdot\cdot} + 2J'$ ist jedoch wegen der Komplexbildung um so weniger zutreffend, je konzentrierter die Lösungen sind.

Den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit ermittelte Wershoven zu 0,0274 für m = 0,05, nach Carrara und Levi ist er für 1 Mol/106,5 Liter[209a]) im Mittel etwa 0,028.

Osmotische Messungen.

Die Dampfdruckdepression von m Mol CdJ_2 in 1000 g H_2O bei 100⁰ beträgt[210]) Δp mm Hg.

m	0,5	1	2	3
Δp	7,6	14,8	33,5	52,7
$\frac{\Delta p}{760 \cdot m}$	0,020	0,0195	0,0221	0,0232

und bei 30⁰, wenn a Gramm CdJ_2 in 1000 g H_2O gelöst sind, in mm H_2O[211])

a	100	200	400	800
Δp	2,6	4,0	9,7	21,0
m	0,27	0,54	1,09	2,18
$\frac{\Delta p}{31,5 \cdot 13,5 \cdot m}$	0,0226	0,0173	0,0209	0,0226

Beide Autoren finden also ein Minimum in der relativen Depression ungefähr an derselben Stelle.

Die Gefrierdepression, schon von Rüdorff[212]) untersucht, wurde später genauer bestimmt. Arrhenius[213]) fand für m Mol CdJ_2 pro Liter

m	Δ^0	i	$\gamma = \frac{i-1}{2}$
0,0544	0,161	1,57	0,29
0,136	0,320	1,24	0,12
0,342	0,715	1,11	0,06
0,684	1,523	(1,16)	(0,08)

Weiterhin ist nach Jones[214])

m	Δ	i	$\gamma = \frac{i-1}{2}$
0,00105	0,0048	2,40	0,70
0,00210	0,0093	2,38	0,69
0,00419	0,0180	2,31	0,66
0,00626	0,0251	2,16	0,58
0,00832	0,0327	2,12	0,56
0,01053	0,0404	2,07	0,54
0,02064	0,0725	1,90	0,45
0,03034	0,0927	1,65	0,33
0,03966	0,1175	1,58	0,29
0,0486	0,1313	1,46	0,23
0,06318	0,1599	1,37	0,19
0,07118	0,1766	1,34	0,17
0,07887	0,1913	1,31	0,16
0,08624	0,2046	1,28	0,14
0,09332	0,2164	1,25	0,13
0,1001	0,2286	1,24	0,12

Für konzentrierte Lösungen liegt noch folgende Reihe[215]) vor:

m	0,133	0,222	0,333	0,444	0,666	0,888
Δ	0,314	0,479	0,710	0,997	1,564	2,227

Wie man sieht, divergieren Leitfähigkeits- und Gefrierdepressionswerte schon bei geringen Konzentrationen, was beim Zutreffen des Dissoziationsschemas $CdJ_2 \rightleftarrows Cd^{\cdot\cdot} + 2J'$ nicht zu erwarten ist. Den obigen γ kommt daher, wenigstens in den höheren Konzentrationen, eine reelle Bedeutung nicht zu.

Siedepunktserhöhungen maß Beckmann.[215a]) Für m Mol CdJ_2 pro kg H_2O ist, wenn man die Konstante $E = 0{,}519$ setzt,

m	Δ	i
0,1190	0,062	(1,00)
0,1285	0,073	1,10
0,231	0,121	(1,01)
0,262	0,143	1,05
0,348	0,181	(1,00)
0,390	0,212	1,05
0,578	0,303	(1,01)
0,651	0,353	1,05

Die eingeklammerten Zahlen entstammen einer besonderen Serie. Man erkennt, daß die Ergebnisse der Methode nicht genau genug sind, um weitere Berechnung zu gestatten.

Bewiesen ist auch hier das Vorliegen eines anderen Dissoziationsschemas durch Überführungsmessungen. Die von Kohlrausch und Holborn[214]) interpolierte Tabelle der Überführungszahl des Anions lautet für 18° und m Mol $\frac{1}{2}CdJ_2$ im Liter

m	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01
n	1,25	1,22	1,18	1,12	1,00	0,83	0,71	0,64	0,59	0,56

für $m = 0$ berechnen wir mit den oben benutzten Beweglichkeiten von $\frac{1}{2}Cd$ und J $n = \frac{66,7}{120} = 0,556$, während der kleinste bisher gefundene Wert bei $m = 0,0099$ bis $m = 0,00252$ nach Kümmell 0,552 beträgt.

Neuerdings hat Hittorf[216]) ohne Diaphragma $n = 1,245$ für $v = 0,57408$ Liter pro Mol bei 18° gefunden. Redlich und Bukschnewski[216]) untersuchten bei 18° eine ganze Serie.

v	4,02	8,01	12,42	16,06	24,43	32,20	48,25	60,9	63,8
n	1,003	0,925	0,777	0,719	0,657	0,619	0,593	0,578	0,573

v	80,4	100	121,0	180,9	270,0	300,4
n	0,558	0,554	0,558	0,558	0,556	0,558

Der Grenzwert $n = 0,557$ weicht von Kümmells Resultat wenig ab. Die große Temperaturempfindlichkeit, die die Überführungszahl des $CdBr_2$ zu zeigen scheint, konnte Gordon bei CdJ_2 nicht finden, bei 70° und 40° waren für dieselbe Lösung beide Werte gleich.

Daß CdJ_2 bedeutend weniger $Cd^{\cdot\cdot}$ enthält als z. B. das Chlorid, geht aus Messungen der Kette $Cd - CdJ_2 - CdCl_2 - Cd$ hervor[217]), deren Potentialdifferenz sich zu 0,015 Volt ergab, was einem Verhältnisse der $Cd^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration von ca. 3,6 : 1 entspricht.

Auf Grund einer ausführlichen Diskussion des gesamten vorliegenden Zahlenmaterials für Leitfähigkeit, Gefrierdepression und Überführung zieht McBain[217a]) den Schluß, daß in 0,1 normaler Lösung ca. 80 Proz. undissoziiertes CdJ_2 vorhanden ist, das Anion ist etwa zur Hälfte CdJ'_3, CdJ''_4 kann nur in verschwindend kleiner Konzentration zugegen sein.

Hagenbach[218]) hat den Temperaturkoeffizienten der Kette $Cd - CdJ_2\ I - CdJ_2\ II - Cd$ bestimmt. Für 70° Temperaturdifferenz fand sich der Potentialsprung π Volt bei der Verdünnung v

v	10	100	1000	10000	100000
π	0,0623	0,0607	0,0507	0,0512	0,0522

Auch diese Werte (vergl. $CdCl_2$) sind auf wenigstens einige Prozente unsicher, auffallend ist aber, daß die Konzentrationsveränderlichkeit erheblich die beim Chlorid gefundene übertrifft.

Es seien hier noch mitgeteilt[219]) die Potentiale π (in Volt) der Kette $Cd | CdJ_2 + xJ_2$ Pt bei 20°.

1. a = Gramm J_2 in 1 ccm einer 1 proz. CdJ_2-Lösung.

a	0,0032	0,0016	0,0008	0,0004	0,0002	0,0001	0,00005
π	1,087	1,081	1,067	1,063(?)	1,050	1,045	1,039

2. b = Gramm CdJ_2 in 100 g H_2O, c = Gramm J_2 in 1 ccm stets mit J_2 gesättigter Lösung.

b	0,1	1,0	5,0	11,4	30,0	50,0	70,0	81
c	0,0008	0,0032	0,0071	0,0095	0,0113	0,0151	0,0202	0,0300
π	1,119	1,087	1,081	1,072	1,057	1,046	1,036	1,034

3. Anwesenheit einer konstanten Menge J_2 (also $c \leq 0,0008$, s. oben).

b	0,1	0,49	1,1	5,1	10,0	20,0	30,0	40,0
π	1,084	1,060	1,045	1,025	1,018	1,008	1,001	0,994

b	50,0	60,0	70,0	80,0	81,0
π	0,985	0,980	0,975	0,974	0,974

Die Oberflächenspannung von CdJ_2 in H_2O bewirkt in einer Röhre vom Durchmesser 0,5 mm bei 15° und der Konzentration von a Gramm pro 100 ccm H_2O die Steighöhe h mm[220])

a	0	5	10	15	20	25
h	60,6	58,0	55,8	53,9	52,1	50,5

resp. für 1 Mol $^1/_2 CdJ_2$ pro Liter $h = 53,2$ und, da $d^{15} = 1,142$, $d \cdot h = 60,7$.[221]) Das Salz erhöht also die Oberflächenspannung des Wassers.

Über die Diffusionsgeschwindigkeit liegen Daten von Lenz vor, vergl. unten.[229])

Die spezifische Wärme bestimmte Helmreich[118]) (vgl. $CdCl_2$)

p	n	c_{30-0}	α	c_{50-0}	α	c_{70-0}	α
—	—	0,05264	19,20	0,05274	19,23	0,05277	19,25
45,70	24,13	0,57953	35,41	0,57220	29,75	0,56936	25,54
29,99	47,41	0,72725	45,30	0,71462	30,28	0,70932	20,0
15,16	113,66	0,87235	87,20	0,84841	30,30	0,83952	—0,30(?)

Optische Eigenschaften.

Die Brechungsexponenten für H_α, H_β, H_γ bei der Konzentration m Mol $^1/_2 CdJ_2$ pro Liter bei t° sind[222])

m	n_α	t°	n_β	t°	n_γ	t°
3,2083	1,40708	19,8	1,41866	19,9	1,42563	19,9
3,7431	1,41990	19,4	1,43277	19,6	1,44033	19,7

Daraus folgen für $^1/_2$Cd die Moduln (bezogen auf KCl)

0,0038 0,0040 0,0041.

Für Na-Licht wurde gefunden[223]), wenn a Gramm in 100 g Lösung vorhanden, bei 15°

a	39,959	31,123	18,728	12,733	3,379	3,095
n_D	1,41332	1,38999	1,36370	1,35329	1,33885	1,33822

und[224]) bei 20°

a	10,97	16,93
n_D	1,3488	1,3582

Die gleichen Werte hat H. Jahn bei 20° bestimmt[225]) für a Gramm pro ccm

a	d^{20}_{20}	n_α	n_D	n_β	A	B	S
0,6353	1,5181	1,4142	1,4176	1,4263	1,3995	0,6332	2,0731
0,3410	1,2791	1,3755	1,3782	1,3847	1,3643	0,4815	2,0002
0,1874	1,1541	1,3556	1,3580	1,3634	1,3461	0,4084	1,9667

A und B sind die Konstanten der Formel von Cauchy.

Die Dispersion B berechnet sich nach der Formel von Cauchy $A + \frac{B}{\lambda^2} = C$ für b Gramm CdJ_2 pro Liter zu[226])

b	98,8	197,7	289,5	400
$C_{beob.}$	0,400	0,453	0,503	0,568
$C_{ber.}$	—	0,453	—	0,563

Die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene nach Jahn enthält die obige Tabelle unter S als spez. Drehung bezogen auf H_2O. Forchheimer[227]) fand bei 20° die spezifische (σ) und die molare (μ) Drehung für m Mol CdJ_2 pro Liter

m	σ	μ
1,924	2,159	43,86
0,951	2,102	42,70
0,447	2,094	42,54
0,211	2,086	42,37

μ ist demnach von m nur wenig abhängig.

Nichtwässrige Lösungen. Der Assoziationstendenz des CdJ_2 entspricht seine erhebliche Löslichkeit in allerlei nichtwässrigen Flüssigkeiten, und es liegt daher ein ziemlich umfängliches Beobachtungsmaterial über derartige Lösungen vor. Davon sei zunächst noch die Bestimmung der prozentualen Depression des Leitvermögens von 0,05 äquivalent normaler Lösung bei 25° durch Zusatz von 1 Volumprozent Nichtleiter angegeben.[228])

CH_3OH	C_2H_5OH	iso C_3H_7OH	$(CH_3)_2CO$
2,59 Proz.	3,33 Proz.	3,53 Proz.	2,42 Proz.

Über Gemische von Wasser mit Äthylalkohol als Lösungsmittel hat Lenz[229]) gearbeitet. Wenn statt H_2O $H_2O + C_2H_5OH$ von v Volumprozent (bei 12,5°) C_2H_5OH benutzt wird, so sind für m Mol $^1/_2CdJ_2$ pro Liter bei 18° die auf die H_2O-Lösung bezogene äquivalente Leitfähigkeit Λ, die Überführungszahl des Anions n und die pro Tag durch 1 qcm diffundierte Menge (ebenfalls auf H_2O-Lösung bezogen) l.

m = 0,25		m = 0,5		m = 1,0
v	Λ	v	Λ	Λ
0	1	0	1	1
5,5	0,850	6,0	0,842	0,818
10,7	0,697	15,2	0,637	0,630
19,2	0,545	23,3	0,521	0,540
29,7	0,399	34,5	0,3902	0,4035
40,4	0,308	43,7	0,3280	0,3440
49,6	0,2588	56,2	0,2714	0,2807
58,8	0,2437	65,0	0,2453	0,2561
69,8	0,2101	75,4	0,2217	0,2305
79,5	0,1910	85,1	0,1962	0,2068
89,5	0,1517	93,5	0,1484	0,1523

m = 0,125	
v	Λ
0	1
34,5	0,316
65,0	0,1988
93,5	0,1227

m = 0,0625	
v	Λ
0	1
34,5	0,2954
65,0	0,1743
93,5	0,1147

m	v = 0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
1	n = 1,135	1,110	1,089	1,073	1,072	1,077	1,088	1,108	1,130	1,160
0,5	1,044	1,021	1,017	1,022	1,032	1,044	1,057	1,070	1,088	1,120
0,25	0,929	0,914	0,915	0,922	0,934	0,952	0,974	1,000	1,028	1,058
0,125	0,808	0,818	0,831	0,851	0,876	0,899	0,928	0,959	0,989	1,019

m	v = 50	55	60	65	70	75	80	85	90	95
1	1,193	1,226	1,262	1,300	1,338	1,378	1,417	1,460	1,502	1,549
0,5	1,159	1,192	1,229	1,265	1,305	1,344	1,384	1,427	1,471	1,515
0,25	1,089	1,121	1,160	1,198	1,239	1,282	1,329	1,375	1,421	1,470
0,135	1,052	1,088	1,127	1,170	1,212	1,262	1,306	1,357	1,404	1,458

Auf Grund dieser Tabelle für n läßt sich vermuten, daß die Beständigkeit der komplexen Ionen mit dem Alkoholgehalte stark zunimmt.

v	l m = 1	m = 0,5
0	1	1
27,9	0,477	0,542
51,0	0,438	0,391
74,7	0,464	0,382

Die Überführungszahl in Äthyl- und Amylalkohol hat Hittorf[230]) gemessen. n_{Anion} ist für a Teile Alkohol auf 1 Teil Salz

Äthylalkohol.

a	1,107	1,394	1,695	2,190	2,466	8,375	37,229
n	2,102	2,001	1,909	1,848	1,823	1,552	1,318

In Amylalkohol war n = 2,3 bei a = 3,179.

Refraktion und elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene in C_2H_5OH hat Jahn untersucht (Bezeichnung vergl. oben).

a	d^{20}_{20}	n_α	n_D	n_β	A	B	S
0,3567	1,1007	1,4059	1,4083	1,4152	1,3945	0,4902	1,9716
0,1817	0,94898	1,3834	1,3864	1,3920	1,3730	0,4485	1,9670

Das spez. Gewicht in CH_3OH bei 25⁰ ist von Carrara und Levi[231]) gemessen worden. Wenn d_4^{25} des CH_3OH Q = 0,78862, das Äquivalentgewicht von CdJ_2 A = 183,1, S das spez. Gewicht d_4^{25} der Lösung, m die Anzahl Mol $^1/_2 CdJ_2$ pro Liter, $\varphi = \frac{A}{Q} - 1000 \cdot \frac{\frac{S}{Q} - 1}{m}$ ist, so ergibt sich

m	1,221	0,610	0,305	0,152	0,076	0,038	0,019
S	0,89047	0,84026	0,81480	0,80185	0,79559	0,79227	0,79062
φ	126,28	124,70	123,49	121,67	115,75	110,26	98,57

Die molare Leitfähigkeit für v Liter pro Mol CdJ_2 bestimmten Zelinsky und Krapiwin[232]) bei 25⁰ (I). Unter II sind die Bestimmungen derselben Autoren für wässrige Lösung, unter III die von Jones und Lindsay[232a]) mit 50 Proz. Alkohol als Lösungsmittel beigefügt (Siemens-Einheiten)

v	I	II	III	$\frac{I}{II}$
16	13,07	62,98	20,31	0,210
32	13,59	81,96	24,22	0,166
64	14,16	104,7	31,17	0,135
128	14,78	129,3	42,03	0,114
256	15,44	153,6	50,43	0,100
512	18,41	178,6	—	0,103
1024	21,93	201,9	—	0,109

Die molare Leitfähigkeit in Äthylalkohol studierte Cattaneo[161]) (vgl. $CdBr_2$)

c	d_{18}	μ
0,4290	0,863	7,18
0,1730	0,823	6,76
0,0870	0,810	6,71
0,0108	0,796	5,60
0,0065	0,796	5,40
0,0021	0,796	4,95

Weitere Studien über Leitfähigkeit in Methyl- resp. Äthylalkohol enthalten Abhandlungen von Jones und Carroll[232b]) und Coffetti[128b]); elektromotorische Kräfte von Ketten mit wässriger und alkoholischer Lösung hat Campetti[128d]) gemessen.

Lösungswärme und Löslichkeit in CH_3OH, C_2H_5OH und C_3H_7OH hat Timofejew gemessen[233]), desgleichen die spezifischen Wärmen dieser Lösungen. Die spezifische Wärme hat auch Helmreich bestimmt.[118])

Was andere organische Lösungsmittel angeht, so seien zunächst Leitfähigkeitsbestimmungen erwähnt. μ sei die molare Leitfähigkeit in reziproken Ohm, v die molare Verdünnung, s die spezifische Leitfähigkeit der Lösung, s' die des Mediums.

t = 20° [234])

1. $CH_3COC_2H_5$		2. Propionitril		3. $(CH_3)_2CO$		4. $CH_3COC_3H_7$	
v	μ	v	μ	v	μ	v	μ
64	5,58	64	15,9	4	10,4	64	2,13
128	5,48	128	17,0	8	11,7	128	1,55
		256	19,1	16	11,4		
		512	19,2	32	11,5		
				64	11,6		
				128	11,9		
				256	12,0		

5. Acetophenon

t°	v	s	μ
25°	128	0,016	2,0
	256	0,008	2,1
50°	128	0,015	1,9
	256	0,008	2,1

6. Acetonitril [235])

t°	v	s	μ	s'
25°	48,9	0,69	33,7	0,006
	97,7	0,37	36,4	

Kahlenberg und Ruhoff[236]) fanden bei 25° in reziproken Ohm für 1 Mol in v Liter Amylamin die molare Leitfähigkeit

v	0,781	0,891	1,095	1,237	1,450	1,738	2,473	5,482
μ	0,465	0,534	0,542	0,480	0,346	0,187	0,034	0,002

In Äther bei 18° beträgt die Leitfähigkeit $5{,}56 \cdot 10^{-3}$ für 0,095 g in 100 g Äther und hat den Temperaturkoeffizienten —0,029.[237])

In Aceton löst sich CdJ_2 bei 18° im Gewichtsverhältnisse 1 : 4 (Naumann[237a])).

In Aceton gelöst bewirkt CdJ_2 folgende Erhöhungen Δ des Siedepunktes[238]) (a = Gramm CdJ_2 auf 1000 g $(CH_3)_2CO$, n Mol pro 1000 g).

a	32,25	36,66	43,39	64,80	67,04	80,50	94,27	149,19
n	0,0881	0,1002	0,1186	0,177	0,183	0,220	0,2576	0,4076
Δ^0	0,124	0,140	0,160	0,234	0,236	0,282	0,330	0,504
$\Delta_{ber.}$	0,152	0,174	0,206	0,306	0,316	0,381	0,445	0,705

wobei für $\Delta_{ber.}$ die Konstante des Acetons zu 1,73 angenommen ist.

Über die Refraktion in C_2H_5OH und $(CH_3)_2CO$ vergl. man Le Blanc und Rohland.[239])

Kahlenberg[240]) fand den Potentialsprung der Kette Cd — CdJ_2 I CdJ_2 II — Cd mit Acetonitril als Lösungsmittel zu 0,032 Volt, wo I die Verdünnung v = 48,9, II v = 214,7 zukam. Die molaren Leitfähigkeiten beider Lösungen bei 25° gibt er zu 33,7 (I) und 37,7 (II) an.

In S_2Cl_2 und in $S(OCl)_2$ löst sich CdJ_2 mit gelber Farbe.[241] Über Reaktionen in Äthylacetat vergl. Naumann[242]), über die Beeinflussung des Multirotationsrückganges der Glykose in CH_3OH vergl. Trey[243]), über die Beeinflussung der Entmischungstemperatur von $CH_3COOC_2H_5$, C_2H_5OH und H_2O, welche CdJ_2 in Gegensatz zu anderen Salzen stellt, vergl. Pfeiffer.[244])

Trey fand die Wirkung von CdJ_2 weit stärker als die von KJ, Pfeiffer, daß die Cadmiumhaloide sich anders verhalten als die von Ba, Sr, Ca.

Im geschmolzenen Zustande leitet CdJ_2 die Elektrizität gut. Graetz[245]) fand die spez. Leitfähigkeit k bei t^0 in S.E. zu

t^0	440	430	420	410	**404**	400	390	380	370	360
$k \cdot 10^8$	3470	3070	2780	2600	2490	2440	2310	2175	2050	1970
t^0	350	340	330	320	310	300	290	280	270	
$k \cdot 10^8$	1850	1700	1475	750	130	55	15	6	2,5	

Dem Erstarrungspunkte entspricht also kein ausgezeichneter Wert.

Garrard[246]) fand bei 468° zwei Zersetzungspunkte, bei 0,515 und bei 0,68 Volt.

Das kapillare Verhalten der Schmelze untersuchte Motylewski.[137a])

Cadmiumcyanid. Cadmiumcyanid, $CdCy_2 = 164,5$, wurde dargestellt von Rammelsberg[247]), Schüler[248]), Loebe.[249]) Es ist ein gut charakterisiertes Salz, ein wenig in Wasser, aber wegen der Neigung zur Bildung komplexer Salze in KCN-Lösung stark löslich. Seine Lösungswärme in verdünnten Säuren bestimmte Joannis[250]) zu

$$^1/_2 CdCy_2 + HCl = {}^1/_2 CdCl_2 + HCy + 2900 \text{ cal},$$
$$^1/_2 CdCy_2 + {}^1/_2 H_2SO_4 = {}^1/_2 CdSO_4 + HCy + 4170 \text{ cal},$$

die Bildungswärme berechnet derselbe Autor zu

$$^1/_2 Cd + Cy \text{ Gas} = {}^1/_2 CdCy_2 \text{ fest} + 20\,100 \text{ cal}.$$

Thomsen[251]) fand

$$Cd + 2Cy + aq = 33960 \text{ cal},$$
$$Cd + 2Cy + 2KCy\,aq = 44750 \text{ cal},$$
$$CdCy_2\,aq + 2KCy\,aq = 10790 \text{ cal},$$
$$Cd(OH)_2 + 2HCy\,aq = 13700 \text{ cal}.$$

Über die Überführungszahl hat Rieger[251a]) Versuche angestellt.

In der Lösung der Cyaniddoppelsalze ist mit Hilfe von H_2S das $Cd^{\cdot\cdot}$-Ion durch Fällung von CdS nachweisbar und dadurch vom Kupfer analytisch zu trennen.

Cadmiumhydroxyd. Das Cadmiumhydroxyd, $Cd(OH)_2 = 146,4$, war bereits Stromeyer[252]) bekannt, der es auf interessante Weise aus $CdO + H_2O$ erhielt, indem er dem H_2O KOH zufügte. Es stellt sich in der Regel als ein amorphes Pulver dar, soll jedoch, wenn es aus NH_4OH-Lösung ausgeschieden wird, kristallin erhalten werden.[253]) Dies wäre wegen der Langsamkeit des Abscheidungsprozesses sehr wohl möglich, da ja die Umwandlung des amorphen in kristallines selbst unter KOH erfolgt (Stromeyer). Es entsteht bei der Elektrolyse von NaCl oder $NaClO_3$ [254]), auch KCl[255]) an der aus Cd bestehenden Anode. Eine Umwandlung $CdSO_4 + Ag_2O \rightleftarrows Cd(OH)_2 + Ag_2SO_4$ hat Vitali[256]) beobachtet.

Die Bildungswärme berechnet Thomsen[257]) zu

$$Cd + O + H_2O = Cd(OH)_2 + 65680 \text{ cal}.$$

Das spez. Gewicht bei 15° gibt de Schulten[258]) zu 4,79 an.

Bei der Neutralisation mit Säuren werden entwickelt[257])

$Cd(OH)_2 + 2HCl\,aq$: 20290 cal
„ $+ 2HBr\,aq$: 21560 „
„ $+ 2HJ\,aq$: 24210 „
„ $+ H_2SO_4\,aq$: 24200 „
„ $+ 2HNO_3\,aq$: 20620 „
„ $+ H_2S_2O_6\,aq$: 20360 „

Die Löslichkeit in H_2O beträgt nach Herz[259]) 2,6 · 10^{-4} Mol pro Liter, berechnet aus Gleichgewichten mit Ammonsalzen. Wegen der an anderer Stelle zu besprechenden Komplexbildungen mit NH_3 erscheint diese Zahl unsicher. Dagegen berechnet Labendzinski[260]) das Löslichkeitsprodukt $Cd \cdot OH^2$ zu 1,3 · 10^{-3}, was aber wohl zu groß ist.

In Salzlösungen löst sich $Cd(OH)_2$ stärker als in H_2O. Bei t^0 zeigt eine mit $Cd(OH)_2$ gesättigte normale Lösung die folgende in Prozent des Salzgehaltes ausgedrückte Alkaleszenz.[261])

Salz	25°	50°	79°	99,5°
KCl	0,540	0,560	0,578	0,581
NaCl	0,536	0,560	0,580	0,582
KBr	0,892	0,935	0,980	0,980
NaBr	0,910	0,930	0,960	0,990
KJ	1,445	1,650	1,850	1,970
NaJ	1,440	1,648	1,800	1,952
KCNS	0,800	0,750	0,660	0,532
NaCNS	0,780	0,740	0,650	0,510

Diese Erscheinung wird dadurch erklärt, daß die Anionen der Salze die $Cd^{\cdot\cdot}$-Ionen mehr oder weniger weitgehend zur Bildung undissoziierter Molekeln und komplexer Ionen verbrauchen, bis die äquivalente Menge von OH'-Ionen aus dem festen $Cd(OH)_2$ dessen Löslichkeitsprodukt wieder herstellt. Daher zeigt sich auch hier das Jodid als das wirksamste.

Wilsmore[262]) maß den Potentialsprung von Cd gegen $\frac{n}{1}$ KOH zu 0,437. Daraus berechnet sich eine $Cd^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration von 3 · 10^{-11}.

Cadmiumoxyd. Das normale Cadmiumoxyd, $CdO = 128,4$, ist seit Stromeyer[263]) bekannt. Es findet sich als Mineral z. B. in regulären Oktaedern[264]) vom spez. Gewichte 6,15 und der Härte ca. 3 und kann, da es als ein sehr hitzebeständiger[265]) Stoff bei pyrochemischen Reaktionen im Rückstand bleibt und andererseits wie andere Schwermetalloxyde in Wasser nur wenig löslich ist, auf verschiedenen Wegen künstlich dargestellt werden. Durch Glühen von $Cd(NO_3)_2$ erhält man dunkelfarbige Oktaeder[266]), die vermutlich Stickoxyde enthalten. In braunen Nadeln erhielt Poulenc[267]) das CdO aus der Schmelze von CdF_2 in Alkalicarbonat. Als dunkelrote kubische Kristalle wurde es aus amorphem CdO durch Glühen bei Hellrotglut in O_2-Atmosphäre erhalten.[268]) In NO bei 300° entsteht CdO aus Cd.[269]) Das spez. Gewicht des kristallisierten CdO beträgt[270]) 8,111.

CdO kann beim Glühen verschiedene Umwandlungen erfahren. In Cl_2 erhitzt gibt es leicht $CdCl_2$.[271]) In H_2 wird es oberhalb 270° lebhaft reduziert[272]), jedoch kann diese Reaktion, wenn sie in stagnierender Gasatmosphäre erfolgt, wenigstens bei höherer Temperatur nicht quantitativ zu Ende gehen, da andererseits H_2O mit Cd-Dampf die Gegenreaktion ergibt.[273])

Durch Mg wird CdO schon bei mäßiger Hitze lebhaft reduziert.[274])

Die Bildungswärme, vermehrt um die Hydratationswärme, berechnet Berthelot pro Mol zu 66400 cal[275]), Thomsen zu 65780 cal (vergl. $Cd(OH)_2$).

Ditte[276]) unterscheidet nach der Lösungswärme des CdO in H_2SO_4 verschiedene Modifikationen, die durch verschieden starkes Glühen entstehen sollen; es erscheint indessen kaum zweifelhaft, daß, soweit nicht durch Verunreinigung der Präparate, für deren Annahme bestimmte Gründe vorliegen, Unterschiede bedingt waren, die geringfügigen Differenzen auf Verschiedenheit der Präparate bezüglich des Verhaltens bei der Auflösung, speziell der Geschwindigkeit, zurückgeführt werden dürfen. Dieselben Erscheinungen wurden an ZnO beobachtet.

Cadmiumsuboxyd und Peroxyde. Durch Glühen von $Cd(COO)_2$ entsteht eine gelbe Masse, die, im verschlossenen Gefäße erhitzt, ein grünes Pulver von Cd_2O liefert.[277]) Die Individualität dieses Stoffes ist aber bezweifelt und er ist von verschiedenen Autoren[278]) für ein Gemisch von Cd und CdO erklärt worden, obwohl ihm durch Hg kein Cd entzogen wird[277]); auch Tanatar und Levin[279]) geben an, ihn dargestellt zu haben. Morse und Jones[280]) erhielten aus $Cd_4Cl_7 + H_2O$ gelbes Cd_2O, das beim Erhitzen in Cd + CdO überging. Ein grünes Pulver von Cd_4O soll durch langsames Erhitzen von CdC_2O_4 in CO_2 gewonnen werden[281]), die Bildungswärme 7000 cal und $d_{19} = 8{,}19$ zeigen und durch HNO_3 oxydiert werden.

Ein Cd_3O_2 ist gleichfalls beschrieben worden.[279])

Aus H_2O_2 und $Cd(OH)_2$ erhielt Haas[282]) Stoffe, die zwar nicht reines CdO_2 sind, wohl aber vermöge ihrer Beständigkeit den Schluß auf die Existenz höherer Oxyde rechtfertigen. Auf gleiche Weise stellte Kuriloff[283]) gelbe mikroskopische Kristalle von H_2CdO_4 dar, die, in NH_4OH unlöslich, mit Säuren H_2O_2 entwickeln und bis 180° hitzebeständig sind.

Cadmiumsulfid. Das Cadmiumsulfid, CdS = 144,5, ist entdeckt von Stromeyer[284]) und als Mineral bekannt unter dem Namen Greenockit. Künstlich erhält man es bei der Fällung von Cd-Salzen mit H_2S, durch Elektrolyse von $Na_2S_2O_3$ mit Wechselstrom zwischen Cd-Elektroden[285]), sowie von einem Alkalisalze mit Cd-Anode und CuS-Kathode.[286]) Aus Cd und S entsteht es bei starker Kompression und wird kristallinisch.[287]) Weiter wurde es erhalten aus $Cd + SO_2$ bei 200°[288]) (dabei entsteht auch $CdSO_4$[289])). Greenockit bildet sich aus $CdCl_2 + H_2S$ bei Rotglut[290]), aus CdO + S bei Rotglut.[291]) Aus amorphem CdS durch kurzes Glühen im elektrischen Ofen[292]), oder aus SnS durch Überleiten von $CdCl_2$-Dampf[293]) erhalten ist es hexagonal, zeigt rotgelbe Farbe und das spez. Gewicht ca. 4,8. Greenockit entstand auch in der Schmelze von $CdS + S + K_2CO_3$[294]) (jedoch nur bei bestimmten Gewichtsverhältnissen und nicht mit Na_2CO_3 statt K_2CO_3[295])) und hat die Härte 3,5 (Mohs) und das spez. Gewicht 4,5.[294]) In langen gelben Kristallen entsteht es hexagonal und, anscheinend als neue Modifikation, monoklin, wenn H_2S auf Cd-Dampf reagiert.[296]) Der natürliche Greenockit gehört dem hexagonalen System an, zeigt das Achsenverhältnis a : c = 1 : 1,6218[297]), den Brechungsindex des ordentlichen Strahles 2,5517 für rot, 2,6882 für mittleres Grün und sehr geringe Doppelbrechung.[298])

Die Existenz verschiedener Modifikationen ist mehrfach vermutet worden. Nach Buchner[299]) existiert eine gelbe (α) und eine rote (β) Form, α hat das spez. Gewicht 3,906, β 4,513.[300]) Beide sind hexagonal, β bisweilen

monoklin (s. o.).[300] Nach den vorhandenen Angaben scheint es nicht ausgeschlossen, daß die gelbe und rote hexagonale Form weder poly-, iso- oder metamer zueinander sind, wie Klobukow[300]) annimmt, sondern daß die rote lediglich ein gröberes Korn hat. Man kann z. B. aus heißer HCl-Lösung β, aus kalter neutraler Lösung α erhalten[301]), ferner geht zwar α in β über, nicht aber β in α.[300])

CdS ist ein sehr stabiler Stoff und wegen seiner Schwerlöslichkeit gegen viele Reagenzien indifferent. Es zeigt jedoch beim Glühen einen merklichen Dissoziationsdruck. Unzersetzt sublimiert es bei Rotglut, wenn Cd-Dampf übergeleitet wird[302]), ohne dieses dissoziiert es sich unter 600°[303]), im hohen Vakuum (0,01 mm) scheidet sich Cd ab.[303]) Ferner kann es im H_2-Strom nicht ohne Verlust geglüht werden[304]), und im HCl-Strom liefert es $CdCl_2$.[305])

In verdünnten Säuren löst es sich nur sehr wenig, desgleichen in KCN.[306]) Daß aber die Löslichkeit nachweisbar ist, zeigt der Umstand, daß man es bei HCl-Gegenwart jodometrisch als H_2S titrieren kann.[307]) Zu einem Gleichgewichtszustande

$$CdS + 2XCl + 2HCl \rightleftarrows CdCl_2 \cdot 2XCl + H_2S$$

kommt man bei Anwendung konzentrierter Alkalichloride[308]) mit HCl-Zusatz.

Über die Fällbarkeit von CdS aus Sulfatlösung und die Verteilung von H_2S zwischen $Cd^{\cdot\cdot}$ und anderen Kationen liegt ein ziemlich umfangreiches Versuchsmaterial vor[309]), das noch nicht berechnet worden zu sein scheint.

Die Löslichkeit des CdS in Sulfiden, insbesondere $(NH_4)_2S$, ist mehrfach untersucht und diskutiert worden. Während K_2S und Na_2S eine erhebliche Lösewirkung nicht ausüben[310]), löst sich frisch gefälltes CdS in $(NH_4)_2S$ zunehmend mit steigender Temperatur und kann so kristallisiert erhalten werden.[310]) Indessen wird andererseits angegeben[311]), daß die Löslichkeitsangaben von Ditte zu hoch sind, und nach Fresenius sind folgende Daten bei 60° anzunehmen:

1 l $(NH_4)_2S$ löst 0,0706 g CdS,
1 l NH_4HS „ 0,0677 „ „
1 l $(NH_4)_2S_2$ „ 0,0773 „ „

Diese abnorme Löslichkeit kann kaum auf Bildung komplexer Sulfide, wohl aber von NH_3-Komplexen beruhen; doch ist die Möglichkeit nicht von vornherein abzuweisen, daß das Sulfid sich wenigstens zum Teile in Pseudolösung befindet. Anhaltspunkte für eine solche Auffassung liefert die Tatsache, daß in H_2O suspendiertes CdS durch H_2S in kolloidale Lösung gebracht wird.[312])

Das Hydrosol des Cadmiumsulfids ist 1887 von Prost[313]) dargestellt worden und zwar nach einer Methode, die der von Spring und Winssinger für Gewinnung der Hydrosole des CuS, HgS und ZnS angewendeten ganz analog ist. Zu dem Zwecke wird zunächst aus ammoniakalischer Cadmiumsulfatlösung das Gel des CdS durch Schwefelwasserstoff gefällt und dieses, nachdem es rein ausgewaschen ist, in Wasser suspendiert. Diese Suspension wird nun durch Einleiten von Schwefelwasserstoff derart verändert, daß das ursprünglich grobflockige Gel in das vollkommen homogen erscheinende flüssige Hydrosol übergeht, also durch diese Behandlung peptisiert wird. Dieses ist schön goldgelb gefärbt und erscheint im durchfallenden Lichte vollkommen klar, während sich im auffallenden Lichte auch ohne weitere optische Hilfsmittel durch starke Opaleszenz die Heterogenität desselben zu erkennen gibt. Durch das Hydrosol werden vom Spektrum des

Sonnenlichtes die grünen, blauen und violetten Strahlen von der Fraunhoferschen Linie F an vollkommen absorbiert, während die übrigen Teile des Spektrums nicht geschwächt werden. Der überschüssige Schwefelwasserstoff läßt sich dann durch Kochen des Hydrosols verjagen, ohne daß letzteres verändert wird, auch die Papierfaser eines Filters wirkt nicht gelbildend auf dasselbe ein. Es scheidet dagegen nach längerem Stehen, namentlich wenn es konzentriert ist, das Gel aus, wobei zu bemerken ist, daß Gewitter die Gelbildung befördern, eine Erscheinung, die gewiß nicht zufälligerweise auch bei der Milch, als dem flüssigen Hydrosole des Caseïns, eintritt. Alle Elektrolyte verwandeln das Hydrosol in das Gel, ein Übergang, der bestimmten Gesetzmäßigkeiten unterliegt. Zum Studium dieser Gesetzmäßigkeiten wendete Prost das von Schulze[314]) beim Hydrosol des Arsensulfids zum erstenmal benutzte Verfahren an, welches darin besteht, daß zu einer Elektrolytlösung von bekanntem Gehalt 1—3 Tropfen des Hydrosols zugesetzt und die Konzentration der Lösung so lange systematisch verändert wird, bis eine Konzentration gefunden worden ist, in welcher der Elektrolyt gerade noch gelbildend wirkt, während bei geringerer Konzentration keine Gelbildung mehr zu beobachten ist. Dieser Punkt ist also als Grenzkonzentration des Gelbildungsvermögens eines Elektrolyten zu bezeichnen. Bei Vergleich der Grenzwerte stellte sich nun beim CdS wie auch bei allen anderen nach demselben Verfahren untersuchten Hydrosolen das Gesetz heraus, daß bei starken Säuren erst bei viel größerer Verdünnung die Grenzkonzentration erreicht wird, als bei schwachen, d. h. die starken oder stark elektrolytisch dissoziierten Säuren ein bedeutend stärkeres Gelbildungsvermögen zeigen als die schwachen oder nicht so weitgehend dissoziierten Säuren. Das Gelbildungsvermögen der Salze richtet sich in der Hauptsache nach der Wertigkeit des Kations derselben, indem dasselbe von den Salzen mit einwertigem Kation zu denen mit dreiwertigem ganz bedeutend zunimmt, mit der einen Ausnahme, daß Cadmiumsalze das bedeutendste Gelbildungsvermögen für das CdS-Hydrosol besitzen. Indessen ist auch das Anion des betreffenden Salzes nicht ohne Einfluß, das Gelbildungsvermögen wächst in der Reihenfolge Nitrat, Sulfat, Chlorid. Lottermoser.

Die Bildungswärme berechnet Thomsen[315]) zu $Cd + S = CdS +$ 34360 cal. Von Reaktionen des CdS sei noch die Überführung in $CdSO_4$ durch Ozon erwähnt.[316])

CdS_5 fällt aus Cd-Salzlösungen durch Zusatz von K_2S_5.[317])

Cadmiumselenid. Das Cadmiumselenid, $CdSe = 191{,}6$, bildet sich in der Hitze direkt aus Cd und Se[318]), aus $CdCl_2$ im H_2Se-Strome[319]), auf nassem Wege aus $CdSO_4$-, $CdCl_2$- usw. Lösung durch Na_2Se (nach Fabre[319]) und nach Uelsmann[320])). Es bildet rot bis schwarz gefärbte hexagonale oder reguläre Kristalle, über deren spez. Gewicht zwei stark verschiedene Angaben vorliegen. Nach Margottet[321]) und Fonzes-Diacon[319]) beträgt es 5,80, dagegen nach Little[318]) 8,789 (?).

Die Bildungswärme beträgt nach Fabre[322]) für aus Cd und Se direkt erhaltenes CdSe

$$Cd + Se = CdSe + 24200 \text{ cal.}$$

Cadmiumtellurid. Cadmiumtellurid, $CdTe = 240{,}0$, bildet schwarze reguläre oder hexagonale Kristalle vom spez. Gewichte 6,20[323]); seine Bildungswärme beträgt nach Fabre[324])

$$Cd + Te = CdTe + 20000 \text{ cal.}$$

Cadmiumnitrid. Grove[325]) erhielt durch Elektrolyse von NH_4Cl Lösung mit Cd-Anode und Pt-Kathode eine Verbindung von Cd und N am Pt.

Curtius und Rissom[326]) stellten $Cd(N_3)_2$, also das Salz der Stickstoffwasserstoffsäure dar.

Cadmiumphosphide und -arsenide. Ein Phosphid wurde bereits von Stromeyer[327]) dargestellt und als graue, spröde, schwer schmelzbare, verbrennliche Masse beschrieben.

Cd_3P_2 entsteht beim Überleiten von P-Dampf über CdO oder $CdCO_3$ als schwer in Wasser, leichter in Säuren unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff löslicher Stoff von metallischem Aussehen.[328]) Es kann durch Schlag zur Explosion gebracht werden und geht mit PbS in CdS + P + Pb über. Direkt aus den Dämpfen der Komponenten kann es auch erhalten werden.[329]) Auf nassem Wege entsteht durch Kochen von $Cd(OH)_2$ in Alkalilösung mit P (und ein wenig Benzol zur Beschleunigung) ein braunes Pulver, das in H_2 geglüht graues kristallines Cd_3P_2 gibt.[330])

Emmerling[331]) erhielt Cd_2P aus der Schmelze der Komponenten. Dies bildet rote oder blaue Kristalle, wenn es durch Schmelzen von $CdCO_3$ + C mit einem Phosphate dargestellt ist, und löst sich leicht in HCl.[328])

Cd mit As im Verhältnis 3:2 gemischt gibt unter hohem Drucke eine spröde metallglänzende Masse.[332]) Cd_2AsO_4 (?) mit KCN reduziert gibt weißrötliche Körner von Cd_3As, die das spez. Gewicht 6,26 zeigen.[333])

Cadmiumchlorat. Cadmiumchlorat, $Cd(ClO_3)_2 = 279{,}3$, ist beschrieben von Wächter[334]), dessen Angaben neuerdings bestätigt wurden. Es kristallisiert als Dihydrat vom Schmelz- und Erstarrungspunkte 79°[335]), und beginnt bei dieser Temperatur zu zerfallen. Seine Löslichkeit[335]) beträgt a Gramm auf 100 g Lösung resp. b Mol / 100 Mol H_2O.

t°	—20	—15	0	+18	+49	+65
a	72,18	72,53	74,95	76,36	80,08	82,95
b	22,47	22,87	25,92	27,98	34,82	42,14

Von der Gefrierkurve sind folgende Punkte bestimmt worden.[335])

t°	—13	—6,5
a	52,36	26,18
b	9,52	3,07

Wenn 0,5 Mol $Cd(ClO_3)_2$ in kg H_2O gelöst sind, so beträgt die absolute Dampfdruckdepression bei 100° 17,5 mm, die relative also $\frac{17{,}5}{760} = 0{,}023$.[336])

Cadmiumbromat. $Cd(BrO_3)_2 \cdot H_2O$ erhielt Rammelsberg[337]) als ein Salz von großer Löslichkeit, es braucht ungefähr sein eigenes Gewicht H_2O von gewöhnlicher Temperatur zur Sättigung. Sein spez. Gewicht beläuft sich auf 3,758, es kristallisiert rhombisch mit a:b:c = 1:0,98845:0,7392.[338])

Cadmiumjodate und Perjodate. $Cd(JO_3)_2$ erhielt Rammelsberg[339]) als ein wasserfrei kristallisierendes, in H_2O schwer, leichter in verdünnter HNO_3 und in NH_4OH lösliches Salz. Nach Ditte[340]) enthält es 1 H_2O, das bei 200° weggeht.

Es sind ferner einige Salze komplexer Jodsäuren beschrieben worden[339]), die indessen, falls überhaupt ihre Individualität sicherstehen sollte, vielleicht auch als basische Salze aufgefaßt werden können. Sie leiten sich ab von dem $Cd(JO_4)_2$[339]) und werden erhalten, wenn die Mutterlauge, aus der dieses

Salz kristallisiert, weniger HJO_4-Überschuß enthält, als das neutrale Salz erfordert. So fand Rammelsberg $Cd_4J_2O_{11} \cdot 3H_2O$ (Analysenfehler 1,5 Proz.), aus der Mutterlauge dieses Salzes bildete sich $Cd_2J_2O_9 \cdot 9H_2O$ in kleinen Kristallen. Ein drittes Salz bezeichnet Rammelsberg selbst als vermutlich nicht rein.

Ein Salz von der Zusammensetzung $HCdJO_5$ [341]) ist vielleicht als $Cd(OH)JO_4$ aufzufassen.

Cadmiumsulfat. Das Cadmiumsulfat, $CdSO_4 = 208,5$, ist das wichtigste und meist untersuchte aller Cadmiumsalze. Entdeckt wurde es von Stromeyer[342]), dessen Analyse fast genau zu der Formel $CdSO_4 \cdot 4H_2O$ führt. Indessen wurde die Richtigkeit dieser Formel später in Zweifel gezogen und heute kann sie mit Sicherheit als widerlegt gelten. Das gleiche gilt von der ersten Formel Rammelsbergs[343]), $CdSO_4 \cdot 3H_2O$, die später von Retgers[344]) verteidigt wurde. Die ersten richtigen Angaben stammen von v. Hauer[345]) und führen zu der auffälligen Formel $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$. Diese ist sodann von Rammelsberg[346]), Follenius[347]), Worobieff[348]), Mylius und Funk[349]), Kohnstamm und Cohen[350]) bestätigt worden. Rammelsberg[346]) hielt das $^8/_3$-Hydrat auf Grund von Kristallmessungen für isomorph mit dem Yttrium- und Didymsulfat, jedoch widerspricht H. Kopp[351]) dieser Ansicht.

Das spez. Gewicht von $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ beträgt nach Buignet[352]) 2,939, nach Bödeker[353]) 3,05, die spezifische Wärme[354]) bei ca. 17^0 0,2225.

Aus der Formel dieses Hydrats geht mit Sicherheit hervor, daß in einer Molekel des festen Sulfats mindestens $3CdSO_4$ enthalten sind, und dies steht jedenfalls in innerem Zusammenhang mit der Komplexbildungstendenz, die das Cd in all seinen Salzen zeigt.

Andere Hydrate sind ebenfalls bekannt. Zwar konnten Mylius und Funk (l. c.) das von H. Rose[355]) und Weber[356]) angegebene $CdSO_4 \cdot {}^5/_2H_2O$ nicht wiedererhalten, auch ist das $^4/_3$-Hydrat sehr zweifelhaft (s. u.), jedoch scheint ein Monohydrat $CdSO_4 \cdot H_2O$ sicher nachgewiesen. Es fällt aus heiß konzentrierter Lösung[357]), aus der mit H_2SO_4 versetzten Lösung bei 40^0 bis 50^0 [358]), und bildet[358]) luftbeständige monokline Kristalle vom Achsenverhältnis $a:b:c = 0,5488:1:1,718$, $\beta = 90^0\ 13'$ und $d_{15^0} = 3,786$. Ferner erhielt Worobieff[359]) monokline Kristalle von $CdSO_4 \cdot {}^4/_3H_2O$, die bei 103^0 in $CdSO_4 \cdot H_2O$ übergingen.

Beim Schmelzen des Kryohydrats $CdSO_4 + xH_2O$ (s. u.) hinterbleibt[360]) $CdSO_4 \cdot 7H_2O$ in großen Kristallen, die aus der bei -16^0 gehaltenen Lösung durch Impfen in größerer Menge erhalten werden können, und, da man auch mit $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ impfen kann, vielleicht mit diesem Salze isomorph sind.

Endlich ist auch das Anhydrid als wohlcharakterisierter Stoff bekannt. Es entsteht aus der Lösung bei Zusatz von viel H_2SO_4, ist luftbeständig, verträgt Rotglut und bildet orthorhombische Prismen von $d_{15^0} = 4,72$ [361]), resp. 4,447.[362]) Auf trocknem Wege entsteht es aus $Cd + SO_2$ neben CdS.[363]) Durch H_2 wird es bei Rotglut zu CdS und sogar zu Cd reduziert.[364])

Dampfdrucke der Hydrate. Abgesehen von den älteren[365]), unzuverlässigen Daten[366]) liegen Bestimmungen von Lescoeur[367]) vor, die folgende Drucke p in mm Hg ergaben. („Gesättigt" bezieht sich auf $CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$.)

$t^0 = 20^0$	p	$t^0 = 60^0$	p	$t^0 = 174{,}5^0$	p
Gesätt. Lösung	ca. 12,9	Gesätt. Lösung	ca. 155	$CdSO_4 \cdot H_2O$	ca. 157
$CdSO_4 \cdot 3{,}75H_2O$	„ 11,8	$CdSO_4 \cdot xH_2O$	„ 158	„ „	„ 162
„ 2,9 „	„ 12,3	„ „	„ 155	„ „	„ 158
„ 1,03 „	„ 12,4	„ „	„ 145	„Wasserfrei“	„ 35
„ 1,01 „	„ <2	$CdSO_4 \cdot H_2O$	„ 20		

	t^0	p
Gesätt. Lösung	14,6	9,2
„ „	84	290
$CdSO_4 \cdot H_2O$	165	55
„ „	170	115
„ „	174,5	162.

Aus den Knicken der Kurven ist die Existenz des Monohydrats zu entnehmen.

Die Löslichkeiten der verschiedenen Hydrate sind eingehend studiert worden. Über das $^8/_3$-Hydrat liegen die meisten Daten vor. Mylius und Fünk[368]) fanden bei t^0, wenn a die Grammprozente $CdSO_4$ auf die an $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ gesättigte Lösung bedeutet:

t^0	—18	—10	0	+10	15	20	30	40	60	62
a	43,35	43,27	43,01	43,18	43,20	43,37	43,75	43,99	44,99	45,06

t^0	72	73,5	75	77	78,5	85	90	95	100
a	46,2	46,7	46,5	42,2	41,5	39,6	38,7	38,1	37,8

Nahe übereinstimmend damit fanden Kohnstamm und Cohen[369]) g Gramm $CdSO_4$ auf 100 g H_2O:

t^0	0	5	7	9	11,5	13	15	16
g	75,52	75,65	75,73	75,85	75,94	76,04	76,11	76,16

t^0	17	18	19	25
g	76,13	76,14	76,18	76,79

Sie schlossen aus dem Verlaufe ihrer Kurve auf einen Knick bei 15^0 und fanden dilatometrisch einen solchen zwischen 12^0 und 16^0, jedoch zeigte v. Steinwehr[370]), daß die Kurve an jener Stelle kontinuierlich verläuft:

t^0	13,7	14,98	16,00	16,96	18,00	19,00	25,00	15,00
g	76,06	76,09	76,18	76,26	76,32	76,39	76,81	· 76,14

Untersucht wurde die Löslichkeit auch von Étard[371]), aus dessen Resultaten jedoch nur die von anderen Autoren nicht bestimmten Zahlen wiedergegeben seien.

t^0	94	130	165	188	200
a	41,6	27,7	14,7	7,1	2,3

Oberhalb 200^0 konnte er die Löslichkeit mit analytischen Hilfsmitteln (H_2S) nicht mehr nachweisen.

Mylius und Funk (l. c.) bestimmten die Löslichkeit des von ihnen gefundenen Heptahydrats.

t^0	—17	—16	—12	—10	—7	—5	—4,5
a	44,45	44,5	45,3	46,1	47,5	48,5	48,7

Bei $—17^0$ fällt aus der an $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ gesättigten Lösung das Kryohydrat mit $a = 44{,}3$.

Man bemerkt deutlich, daß die Löslichkeit von $CdSO_4\ {}^8/_3\ H_2O$ oberhalb 73^0 abnimmt, was auf eine Umwandlung hindeutet. Es dürften die oberhalb 73^0 gefundenen Zahlen dem Monohydrat zukommen, das sich auch bei 80^0 als

kleine Nadeln aus der Lösung abscheidet.[372]) Sein Existenzgebiet liegt jedenfalls oberhalb des dem $^8/_3$-Hydrat zukommenden, wie aus den Dampfdruckmessungen hervorgeht.

Die Hydrate sind ziemlich stabile Stoffe, hat man sie aber aus saurer, insbesondere H_2SO_4-haltiger Lösung abgeschieden, so unterliegen sie der Verwitterung bereits bei Temperaturen, unter denen sie sonst haltbar sind.[630])

Lösungswärmen. Es werden bei der Auflösung von 1 Mol $CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$ in soviel H_2O, daß die Lösung $x H_2O$ auf 1 $CdSO_4$ enthält, bei t⁰ S cal entwickelt.[373]) Direkt gemessen bei 15⁰, für die anderen Temperaturen berechnet.

x	t⁰ = 5	10	15	20	25
13,6	S = 1061	966	870	775	679
15,6	1405	1332	1258	1185	1111
20,6	1657	1645	1633	1621	1609
30,6	1835	1876	1918	1959	2001
50,6	2013	2065	2118	2170	2223
100	2118	2203	2288	2373	2458
200	2194	2306	2418	2530	2642
400	2075	2303	2530	2758	2985

Die „theoretische" Lösungswärme, die bei der Lösung von 1 Mol Salz in der gesättigten Lösung entwickelt werden müßte, ist

+219 +165 +3 —620 —1221

Die Kurven schneiden sich bei 15⁰, und Holsboer bringt diese Erscheinung mit der von Cohen und Kohnstamm behaupteten Umwandlung in Zusammenhang.[374])

Von anderen Bestimmungen sind die J. Thomsens[375]) zu erwähnen. Er fand bei 18⁰ die Wärmetönung für Auflösung zu 400 H_2O auf 1 $CdSO_4$

$CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$ +2660 cal
$CdSO_4 \cdot H_2O$ +6050 „
$CdSO_4$ +10740 „ ,

woraus folgt

$$CdSO_4 + {}^8/_3H_2O = CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O + 8080 \text{ cal},$$
$$CdSO_4 + H_2O = CdSO_4 \cdot H_2O + 3690 \text{ cal}.$$

Die Bildungswärme berechnet Thomsen[375]) auf Grund älterer Daten zu

$$Cd + O_2 + SO_2 = CdSO_4 + 150470 \text{ cal}.$$

Wässrige Lösung. Zunächst seien thermische Daten mitgeteilt. Holsboer[373]) bestimmte die spez. Wärmen S zwischen 12⁰ und 16⁰ für Lösungen von 1 Mol $CdSO_4$ auf n Mol H_2O zu

a	500	200	150	100	50	25	20	17	14,9	14,4
S	0,972	0,940	0,925	0,893	0,813	0,696	0,656	0,638	0,615	0,610

Nach demselben Autor betragen die Verdünnungswärmen[377]) w cal, wenn eine Lösung von n Mol H_2O pro Mol $CdSO_4$ mit m Mol H_2O verdünnt wird.

n	m	w
13,6	2	388
15,6	5	375
20,6	10	285

n	m	w
30,6	20	200
50,6	49,4	170
100	100	130
200	200	112
400	100	38

Spezifisches Gewicht. Wenn m Mol $^1/_2 CdSO_4$ im Liter enthalten sind, so beträgt $d_{4^\circ}^{18^\circ}$

m	$d_{4^\circ}^{18^\circ}$ (Wershoven[378])	m	$d_{4^\circ}^{18^\circ}$ (Grotrian[379])
0,002779	0,99893	0,0272	1,0015
0,004820	0,99915	0,0983	1,0085
0,009610	0,99961	0,514	1,0495
0,0272	1,0015	1,076	1,1039
0,04792	1,0034	3,727	1,2955
0,09543	1,0084	5,133	1,4756

Bei 18,2⁰ ist[380]) für eine Lösung von p % $CdSO_4$

p	d_{18°	p	d_{18°
0,464	1,0033	13,27	1,1437
1,45	1,0132	18,35	1,2084
2,52	1,0242	24,17	1,2901
6,12	1,0619	26,85	1,3310
7,46	1,0704	31,53	1,4080
9,97	1,1045	39,86	1,5639

Bei 18,5⁰ ist $d_{4^\circ}^{18,5^\circ}$, auf das Vakuum reduziert, für Lösungen von n Mol H_2O auf 1 $CdSO_4$ [381])

n	424,4	260,4	162,9	95,6	49,4	32,4
$d_{4^\circ}^{18,5^\circ}$	1,02461	1,040795	1,06537	1,11082	1,21020	1,31285

n	18,10	18,07	15,81
$d_{4^\circ}^{18,5^\circ}$	1,52724	1,52829	1,59169.

Bei 0⁰ beträgt nach Jones und Getman[376]) das Gewicht von 25 ccm Lösung w, wenn c Mol $CdSO_4$ im Liter sind.

c	w
0,063	25,3901
0,125	25,8190
0,250	26,7706
0,500	28,4801
0,625	29,3056
0,875	30,9872
1,000	31,8010
1,250	33,4343

Über den Zustand des Salzes in der wässrigen Lösung gestatten reichlich vorhandene Experimentaldaten einige Schlüsse zu ziehen. Was zunächst die elektrische Leitfähigkeit betrifft, so ist bei 18⁰ [382]) für m Mol $^1/_2 CdSO_4$ pro Liter die äquivalente Leitfähigkeit Λ in reziproken Ohm:

m	Λ
5	8,5
4	11,0
3	14,2

m	Λ	γ
2	17,9	
1	23,58	
0,5	28,74	
0,2	35,89	0,31
0,1	42,21	0,37
0,05	49,60	0,43
0,02	60,95	0,53
0,01	70,34	0,61
0,005	79,70	0,69
0,002	90,9	0,79
0,001	97,7	0,85
0,0005	102,9	0,89
0,0002	107,6	0,93
0,0001	109,8	0,95

Bei 25⁰ wurde die molare Leitfähigkeit μ für die molare Verdünnung v des $CdSO_4$ gefunden[383]).

v	μ
0,75	34,6
1,50	48,5
3,00	60,9
7,50	76,5
15,0	90,0
30,0	106,4
75,0	122,9
150,0	138,8
300	176,1
750	203
1500	223
3000	240,5

Kahlenberg[384]) bestimmte bei 0⁰ und 95⁰ für v Liter pro $^1/_2CdSO_4$ die Äquivalentleitfähigkeit

v	Λ_{0^0}	Λ_{95^0}
0,25	6,7	—
0,5	11,4	—
1,0	15,0	52,5
2	18,3	63,6
4	21,3	74,6
8	25,0	88,6
16	29,5	109,7
32	34,3	131,2
64	40,3	152,2
128	45,6	185,6
256	50,5	225,1
512	56,2	261,7
1024	59,4	300,2
2048	62,4	357,0
4096	63,4	—

Jones und Getman[376]) fanden bei 0⁰ für v Liter pro Mol $CdSO_4$ die Molarleitfähigkeit μ.

v	μ
0,80	21,8
1,00	28,9
1,14	33,6
1,60	36,45
2,00	41,0
4,00	50,05
8,00	60,05
16,00	71,5

Zwischen diesen Zahlen für 0° besteht eine die Experimentalfehler weit überschreitende Diskrepanz. Die Zahlen von Jones und Getman erscheinen viel zu groß.

Die Berechnung der Dissoziationsgrade γ kann nur mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit erfolgen, da der Grenzwert Λ_0 noch weniger genau bekannt ist als bei anderen Cd-Salzen. Wenn man die kleinste bis jetzt gemessene Überführungszahl des $^1/_2SO_4$ benutzt, die (s. u.) den Wert $n = 0,620$ hat, so wird, mit $v_{^1/_2SO_4''} = 69$, bei 18° $\Lambda_0 = 111$, mithin $u_{^1/_2Cd^{\cdot\cdot}} = 42$, also bedeutend kleiner als bei den Haloiden. Wir wählen darum den von Kohlrausch und Grüneisen[382]) extrapolierten Wert 115,5. Mit dieser Zahl sind die hier gegebenen γ_{18° berechnet.

Man erkennt, daß das $CdSO_4$ ein relativ schwach dissoziiertes Salz ist, das dem CdJ_2 ungefähr gleichkäme, falls man von der das ganze Bild verzerrenden Komplexbildung absehen dürfte.

Den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit gibt Wershoven zu 0,0220 an.

Dampfdruckdepression[385]): Wenn eine Lösung n Mol $CdSO_4$ pro kg H_2O enthält, so beträgt die absolute Dampfdruckdepression bei 100° Δp mm Hg.

n	0,5	1	2
Δp	4,1	8,9	18,1
$\frac{\Delta p}{p}$	0,0054	0,0117	0,0238
$\frac{\Delta p}{pn}$	0,0108	0,0117	0,0119

Die Gefrierdepression wurde früher gemessen von Raoult,[386]) Arrhenius[387]) und Rüdorff.[388]) Hier seien neuere Daten mitgeteilt:

a Gramm $CdSO_4$ in 1000 g H_2O[389])			1 Mol Salz in v Litern[383])			m Mol $CdSO_4$ auf 1000 g H_2O[390])		
a	Δ	i—1	v	Δ	i—1	m	Δ	i—1
30,7	0,313	0,15	7,54	0,263	0,07	0,000239	0,000842	0,90
86,1	0,742	<0	3,75	0,505	0,02	0,000704	0,002358	0,81
156,4	1,322		2,50	0,714	<0	0,001511	0,004817	0,72
226,5	1,968		1,876	0,933	<0	0,002685	0,008189	0,64
261,2	2,330		1,500	1,175		0,006560	0,01858	0,53
			1,000	1,774		0,01151	0,03094	0,45
			0,7502	2,526		0,01950	0,04957	0,37
						0,03120	0,07556	0,31

Jones und Getman[376]) fanden für c Mol $CdSO_4$ pro Liter

c	Δ
0,063	0,201
0,125	0,356
0,250	0,658
0,500	1,259
0,625	1,588
0,875	2,388
1,000	2,870
1,250	4,160

Aus der starken Differenz der aus Gefrierdepressionen und Leitfähigkeiten berechneten Dissoziationsgrade, insbesondere aber aus dem Umstande, daß schon bei 0,4 molarer Lösung $i < 1$ ist, folgt mit ziemlich großer Wahrscheinlichkeit der Schluß, daß die Lösung schon bei geringen Konzentrationen reichliche Mengen komplexer Verbindungen enthält.[391])

Die Siedepunktserhöhung Δ ist ebenfalls von Kahlenberg[389]) gemessen worden (a = Gramm $CdSO_4$ auf 1000 g H_2O):

a	Δ	$\frac{a}{208}$
45,63	0,105	0,219
109,7	0,215	0,526
150,9	0,287	0,725
206,6	0,356	0,994
247,6	0,385	1,19
277,7	0,494	1,33
329,3	0,604	1,58
367,6	0,699	1,76
412,8	0,820	1,98
473,8	0,988	2,28
534,7	1,164	2,56

Die Berechnung ergibt auch hier stets $i < 1$, was zu dem Früheren stimmt. Übrigens muß bei genauen Versuchen Rücksicht auf die Hydrolyse genommen werden, welche in 0,2 normaler Lösung 0,017 Proz. beträgt[392]) und die Leitfähigkeit merklich beeinflussen kann.

Die Überführungszahl des Anions beträgt für die verdünntesten[393]) der Untersuchung unterworfenen Lösungen $n_{^1/_2 SO_4''} = 0{,}619$ für 0,0109 bis 0,00356 Mol $^1/_2 CdSO_4$ pro Liter. Außerdem liegen Messungen konzentrierter Lösungen bei verschiedenen Temperaturen vor.[394])

	ca. 11,6 Proz. $CdSO_4$			ca. 34,8 Proz. $CdSO_4$		
t^0 =	8^0—10^0	40^0	79^0—80^0	8^0—10^0	39^0—40^0	68^0—70^0
$n_{^1/_2 SO_4''}$ =	0,672	0,717	0,719	0,803	0,810	0,797

Diese Unterschiede überschreiten kaum die Versuchsfehler.

Die ausführlichsten Angaben macht Redlich.[380]) Er fand für v Liter pro Mol $CdSO_4$ bei 18^0

v	1,00	2,00	3,99	7,99	11,96	15,92	24,02	35,05	48,07
n_{SO_4}	0,746	0,706	0,677	0,659	0,646	0,638	0,632	0,628	0,621

Der Umstand, daß erst bei $v = 50$ der Grenzwert 0,62 erreicht wird, deutet darauf, daß die Konstitution des Salzes in Lösung nicht weniger abnorm ist als die der Haloide.

Absolute Ionengeschwindigkeit.[395]) Eine Lösung von c Mol $CdSO_4$ pro Liter zeigt für das Cd••-Ion die absolute Geschwindigkeit v in $\frac{mm}{sec}$, wenn es unter dem Potentialgefälle von 1 Volt pro mm steht.

c	v
0,1	0,023
0,04	0,029
0,02	0,026
0,01	0,036
0,005	0,045
0,0025	0,051

Auch diese Zahlen weisen auf die komplizierte Zusammensetzung der Lösung hin.

Sehr ausgedehnte Untersuchungen liegen ferner über die elektromotorischen Kräfte von Ketten vor, welche $CdSO_4$ enthalten. Die wichtigste dieser Kombinationen, das Cadmiumnormalelement, wird weiter unten besprochen werden.

Konzentrationsketten nach $Cd_{Amalg.}$ — $CdSO_4$ I — $CdSO_4$ II — $Cd_{Amalg.}$ ergaben:

1. mit 3 Proz. Amalgam und c_1 resp. c_2 Mol/Liter[396])

c_1	c_2	π Volt	π ber.
1	0,5	0,0063	0,0059
1	0,25	0,01242	0,0124
1	0,125	0,0186	0,0192,

2. mit flüssigem Amalgam und m resp. n Mol H_2O auf 1 $CdSO_4$ bei 18° (π in Millivolt)[397])

Flüssiges Amalgam				Amalgamiertes Cd			
m	n = 2,01	1,02	0,235	m	n = 2,01	1,02	0,235
6,10	20,6	26,3	35,9	6,10	14,5	19,6	24,5
2,01	—	5,7	15,3	2,01	—	5,1	10,0
1,02	—	—	9,6	1,02	—	—	4,9

Die beiden letzten Tabellen zeigen, wie wesentlich die Definition der Metallelektrode ist. Der ersten sind als $\pi_{ber.}$ die aus der Nernstschen Formel unter Vernachlässigung der Diffusionspotentialdifferenz berechneten Werte beigeschrieben, wozu die Dissoziationsgrade aus der Leitfähigkeitstabelle (s. o.) entnommen sind.

Den Potentialsprung Cd ⟶ $CdSO_4$ $^1/_1$ äquivalent fand Neumann[398]) zu +0,162 Volt (bezogen auf die Calomelelektrode mit 0,560 Volt).

Labendzinski[399]) maß Ketten des Schemas Cd — $CdSO_4$ — Calomelelektrode (0,560 Volt) und fand für c Mol $^1/_2CdSO_4$ pro Liter

Nr.	c	π	Cd••	$\varkappa$
1	1	0,712	2,5	33
2	0,1	0,720	1	6
3	0,01	0,721	(1)	(1)

Daraus folgt unter Berücksichtigung der Diffusionspotentialdifferenz, daß die 0,1 und 0,01 normalen Lösungen fast die gleiche Konzentration an Ionen Cd•• besitzen, die 1 normale nur 2,5 mal soviel, während die Leitfähigkeit $\varkappa$

auf das 6- resp. 23fache der verdünntesten Lösung ansteigt, also im wesentlichen von anderen Ionenarten als $Cd^{··}$, nämlich von komplexen, wie etwa $[CdSO_4 \cdot SO_4'']$ und $[Cd \cdot CdSO_4^{··}]$ herrühren muß.

Andere Messungen liegen vor von Braun[400]) und Immerwahr.[104])

Die dem Westonelemente zugrunde liegende Kombination Cd_{Amalg} | $CdSO_4$ | Hg_2SO_4 | Hg hat Godlewski[401]) bei 25° gemessen. In der Schaltung als Doppelkette, wobei die eine Konzentration stets 0,001 Mol $CdSO_4$/Liter war, ergab sich für h Gramm $CdSO_4$ pro g H_2O die Spannung π Millivolt

$h \cdot 10^4$	π
10,4	21,2
25	26,0
40,6	29,3
70	34,3
104	38,0
150	41,5
200	44,4
250	46,7
350	50,4
411	52,4
500	54,8
600	57,0
700	58,9
800	60,5
900	62,0
1044	63,8
1500	68,1
2114	72,2
2500	74,4
3000	76,9
3219	77,9
3800	80,4
4347	82,8
4600	84,2
5000	86,6
5516	90,1

Der Temperaturkoeffizient des Potentialsprunges Cd — $CdSO_4$ wurde für 0,5 molare Lösung zu $+6{,}69 \cdot 10^{-4}$ Volt pro Grad gefunden.[402]) Eine Untersuchung von Hagenbach[403]) ergab den Potentialsprung für 70° Temperaturdifferenz bei v Liter pro Mol zu π Millivolt,

v	π	$\frac{d\pi}{dt}$	v	π	$\frac{d\pi}{dt}$
1	66,70	0,954	128	62,93	0,900
2	67,32	0,964	256	61,72	0,883
4	66,75	0,955	512	61,00	0,871
8	66,36	0,949	1024	59,67	0,854
16	65,42	0,935	2048	58,40	0,835
32	64,48	0,920	4096	55,84	0,798
64	63,01	0,901			

und da nach Bouty[404]) die Kurve für jede einzelne Lösung bis 60° linear

verläuft, so ergeben sich daraus die obenstehenden $\frac{d\pi}{dt}$, die von der Verdünnung nur verhältnismäßig wenig abhängen.

Den Temperaturkoeffizienten der Kette Hg — $HgSO_4$ — $CdSO_4$ kalt — $CdSO_4$ warm — $HgSO_4$ — Hg bestimmte Gockel.[405])

Zähigkeit. Wagner[406]) fand bei t^0 die relative (auf H_2O von 0^0 bezogene) Zähigkeit η an Lösungen von p Proz. Salz zu

t^0	p = 22,011	14,660	7,140
15	η = 1,2081	0,9017	0,7890
25	0,9185	0,7236	0,6181
35	0,7345	0,5808	0,4990
45	0,6013	0,4878	0,4131

Bei 25^0 ist η für $\frac{1}{2}CdSO_4$ = v Liter, bezogen auf H_2O von 25^0

v	1	2	4	8
η	1,3476	1,1574	1,0780	1,0335

Oberflächenspannung. Die kapillare Steighöhe in einer Röhre vom Radius 0,25 mm beträgt bei 15^0 für Lösungen von a Gramm $CdSO_4$ in 100 g H_2O h mm.[407])

a	0	5	10	15	20	25
h	60,6	57,8	55,6	53,6	51,7	50,2

Enthält die Lösung 1 Mol $\frac{1}{2}CdSO_4$ pro Liter, so ist h = 56,0 und da d_{15^0} = 1,098, so wird h · d = 61,5.[408]) Für diese Lösung ist also die Oberflächenspannung im Verhältnis $\frac{61,5}{60,6} = 1,015$ größer als die des H_2O.

Andere Bestimmungen bei 15^0 nach derselben Methode stammen von J. Traube.[409]) Bezeichnet r den Radius und sind g Gramm $CdSO_4\ {}^8/_3H_2O$ in 100 g H_2O, so ist $r \cdot h = a^2$ und die Oberflächenspannung $\alpha = \frac{a^2 \cdot d_{15^0}}{2}$

g	d_{15}	a^2 qmm	α
10	1,0790	13,827	7,460
20	1,1522	13,021	7,501

g =	2,5	5	10	15	20
a^2 =	14,559	14,299	13,827	13,455	13,021

Für H_2O ergab sich $a^2 = 14,77$, $\alpha = 7,385$.

Die Neutralisationswärme von H_2SO_4 und $Cd(OH)_2$ in verdünnter Lösung beträgt 23824 cal.[410])

Die Diffusionsgeschwindigkeit war Gegenstand der Untersuchungen von Seitz[411]) und Coleman.[412])

Optische Eigenschaften. Das Brechungsvermögen für die D-Linie ergab sich für a Gramm $CdSO_4$ in 100 g Lösung bei 15^0 zu[413])

a	25,121	18,172	9,942	5,639
$d^{15^0}_{4^0}$	1,297	1,200	1,101	1,055
n_D	1,37345	1,36149	1,34811	1,34223

Jones und Getman[376]) haben eine Reihe von 0,06 bis 1,2 Mol pro Liter gemessen, jedoch geben sie die Temperatur nicht an.

Kannonikoff[414]) fand bei $21,6^0$ für H_α, D, H_β

d_{20^0}	n_α	n_D	n_β	A	B
1,0965	1,3442	1,3461	1,3506	1,3365	0,3330

wo A und B die Konstanten der Cauchyschen Formel sind; H. Jahn[415]) gibt für b Gramm $CdSO_4$ pro ccm

b	$d_{20°}^{20°}$	n_α	n_D	n_β	A	B	S
0,2211	1,1781	1,3549	1,3568	1,3613	1,3470	0,3370	0,42163
0,1130	1,0908	1,3435	1,3454	1,3497	1,3360	0,3242	0,47334

S bedeutet hier die auf H_2O bezogene spezifische elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene. Die gleiche Eigenschaft wurde von Schönrock[416]) untersucht.

Über das Verhalten des $CdSO_4$ in nichtwässriger resp. nicht reinwässriger Lösung ist zunächst zu erwähnen, daß die Löslichkeit in verdünnter H_2SO_4 von Engel[417]) untersucht wurde. Bei a Mol $^1/_2H_2SO_4$ in 10 g H_2O lösen sich b Mol $^1/_2CdSO_4$ und die Lösung zeigt das spez. Gewicht d

a	0	3,87	12,6	28,1	43,3	47,6	53,8	71,5
b	71,6	70,9	62,4	50,6	40,8	37,0	32,7	23
d	1,609	1,591	1,545	1,476	1,435	1,421	1,407	1,379

Die relative Depression der Leitfähigkeit bei 25° durch Zusatz von 1 Volumprozent Nichtleiter beträgt für m Mol $^1/_2CdSO_4$ pro Liter[418])

m	CH_3OH	C_2H_5OH	iso C_3H_7OH	$(C_2H_5)_2O$	$(CH_3)_2CO$
1,5	0,0311	0,0400	0,0416	0,0364	0,0342
0,1	0,0301	0,0390	0,0424	0,0365	0,0325
0,01	0,0263	0,0353	—	0,0329	0,0273

Den Potentialsprung Cd — $CdSO_4$ in CH_3OH und C_2H_5OH fand Luther[419]) für p Proz. Alkoholgehalt zu

	m	p = 0	10	20	30	50
CH_3OH	0,05	—0,208	—0,225	—	—0,254	—0,263
	0,005	—0,207	—0,223	—	—0,261	—0,266
C_2H_5OH	0,05	—0,208	—0,323	—	—0,372	—0,364
	0,005	—0,207	—0,329	—0,377	—0,382	—0,380

Die Oberflächenspannung in verdünnten C_2H_5OH bestimmte J. Traube.[420]) Er fand bei 16°

10 Volumprozent C_2H_5OH				5,3 Volumprozent C_2H_5OH			
g	d_{16}	a^2	α	g	d_{16}	a^2	α
10	1,0647	9,376	4,991	10	1,0707	10,688	5,723
5	1,0266	9,879	5,071	5	1,0324	11,233	5,798
0	0,9859	10,436	5,144	0	0,9916	11,750	5,826

Vielleicht ist hier noch auf eine eigentümliche Verbindung hinzuweisen, die Baskerville beschreibt.[421]) Es entstand nämlich aus $3CdSO_4\,8H_2O$, wenn bei 150° HCl darüber geleitet wurde, $3CdSO_4 \cdot 4HCl \cdot 4H_2O$. Indessen steht die Individualität dieses Stoffes nicht fest und es läßt sich dagegen die Beobachtung desselben Autors anführen, daß bei 200° $3CdSO_4 \cdot 8HCl$ entsteht, welches allmählich in $CdCl_2$ übergeht, denn es folgt aus dieser, daß vielleicht nur gerade zufällig die betr. Molarverhältnisse abgefangen wurden. Für die Existenz von derartigen Stoffen könnte man dagegen die Beobachtung anführen, daß durch $CdSO_4$-Zusatz der Siedepunkt einer NaCl-Lösung, also auch die darin befindliche Molekelzahl, stark erniedrigt wird.[422])

Die Chemie des Cadmium-Normalelements.[423]) Das Cadmium-Normalelement, in einer Spezialkonstruktion auch Weston-Element genannt,

hat, obwohl erst vor verhältnismäßig kurzer Zeit konstruiert, als Spannungsnormal für die Meßtechnik große Bedeutung erlangt und steht auf dem Punkte, das bisher benutzte Latimer-Clark-Element ganz zu verdrängen. Sein Hauptvorzug vor diesem ganz analog konstituierten Elemente besteht in der geringen Größe des Temperaturkoeffizienten.

Es wurde konstruiert von Weston im Jahre 1892 und entspricht dem Schema Cd — $CdSO_4$ — Hg_2SO_4 — Hg. Das Cd wird als Amalgam angewendet und zwar in der Konzentration von 12 bis 13 Gewichtsprozent Cd, da das früher benutzte 14,3-prozentige Amalgam Veranlassung zu bei Temperaturschwankungen auftretenden Unregelmäßigkeiten gibt, deren Natur noch nicht ganz aufgeklärt ist. Indessen scheint es auch zulässig, ein geringer konzentriertes Amalgam zu verwenden, da das elektromotorische Verhalten von der Konzentration, mit der es ja um den vollen Betrag der zwischen Hg und Cd bestehenden Spannungsdifferenz variieren muß, in dem Bereich von 5 bis etwa 14 Proz. Cd praktisch unabhängig ist.[424]) Das 13prozentige Amalgam bildet kein homogenes Gebilde, sondern zwei Phasen.

Was die Lösung des $CdSO_4$ anlangt, so unterscheidet man in der Praxis zwei Typen, das von der Reichsanstalt eingehend untersuchte Element mit stets gesättigter Lösung von als Bodenkörper anwesendem $CdSO_4\ {}^8/_3H_2O$, und das von der Westonkompagnie in den Handel gebrachte, welches kein festes $CdSO_4\ {}^8/_3H_2O$ enthält, sondern nur die bei 4^0 gesättigte Lösung. Der Vorteil der zweiten Form besteht im wesentlichen darin, daß der Temperaturkoeffizient praktisch gleich Null ist, während die Gegenwart des festen $CdSO_4\ {}^8/_3H_2O$ eine merkliche, wenn auch sehr geringe Größe der Temperaturabhängigkeit bedingt. Das Element mit festem Salze zeigt die elektromotorische Kraft

$$E_t = 1{,}0186 - 0{,}000038\,(t^0 - 20^0) - 0{,}00000065\,(t^0 - 20^0)^2,$$

das andere praktisch konstant 1,0190 in (internat.) Volt.[425])

Wenn die insbesondere von der Reichsanstalt gegebenen Vorschriften für Konstruktion und Behandlung eingehalten werden, so stellt sich das Element als das zurzeit zuverlässigste Normalelement dar. Es muß indessen erwähnt werden, daß dies eine Zeitlang zweifelhaft war, weil die Behauptung vorlag, daß sowohl das feste Cd-Salz als auch das Amalgam gewisse Umwandlungen erführen. Soweit dies den von Cohen u. a. vermuteten Umwandlungspunkt des $CdSO_4\ {}^8/_3H_2O$, der bei ca. 15^0 liegen sollte, betrifft, sind die einschlägigen Arbeiten im Abschnitt $CdSO_4$ angeführt. Was dagegen die Abnormität des Cd-Amalgams mit 14,3 Proz. Cd angeht, so genügt die Bemerkung, daß, da die Mischungsreihe der Amalgame nicht ohne Unstetigkeit verläuft, das Element allerdings zwar bei gewissen Konzentrationen der oben gegebenen Spannungsformel nicht gehorcht, sehr wohl aber bei richtig gewählten Verhältnissen, und daß es zwischen 0^0 und 40^0 gebraucht werden kann. Über die Eigenschaften der Amalgame finden sich nähere Angaben bei Bijl.[425a])

Der Einfluß des Druckes auf das Element wurde von R. Ramsey[426]) untersucht. Bei einer 10proz. Lösung von $CdSO_4$ ergab sich pro cm Höhe eine Polarisation von $1{,}75 \cdot 10^{-8}$ Volt, bei 46proz. Lösung $4{,}78 \cdot 10^{-8}$. Die elektromotorische Kraft steigt linear mit dem Drucke an (bis 300 Atmosphären).

Cadmiumsulfit. Das Cadmiumsulfit $CdSO_3 = 192{,}5$ wird von Rammelsberg[427]) als ein undeutlich kristallisierendes Salz von der Formel $CdSO_3$ beschrieben, er erhielt es aus $CdCO_3 + SO_2$. Denigès[428]) konnte gute

Kristalle dadurch erhalten, daß er die Lösung sauer hielt, wodurch die Geschwindigkeit der Fällung verlangsamt werden muß. Er schreibt dem Salze die Formel $CdSO_3\ ^3/_2H_2O$ zu, dagegen entsteht nach Seubert und Elten[429]) in der Kälte $CdSO_3 \cdot 2H_2O$, heiß das Anhydrid. Die Formulierung als Dihydrat stimmt auch zu den Analysen der anderen Forscher.

An der Luft oxydiert es sich langsam (Rammelsberg).

Cadmiumthiosulfat. Durch Umsatz von $CdSO_4$ mit BaS_2O_3[430]) oder SrS_2O_3 in konzentrierter Lösung erhält man ein dickes Öl, das kristallinisch zu $CdS_2O_3 \cdot 2H_2O$ erstarrt. Die Kristalle gehören dem monoklinen System an, färben sich allmählich gelb und verlieren über H_2SO_4 kein H_2O.[431])

Eine neutrale $Cd^{\cdot\cdot}$-Salzlösung gibt, mit $Na_2S_2O_3$ versetzt, beim Kochen CdS.[432])

Cadmiumdithionat, $CdS_2O_6 \cdot 6H_2O$, kristallisiert triklin und hat das spez. Gewicht 2,272.[433])

Cadmiumselenat, $CdSeO_4 \cdot 2H_2O$, bildet luftbeständige, sehr leicht lösliche Kristalle, verliert bei 100° 1 H_2O[434]), kristallisiert rhombisch mit $a:b:c = 1:0,9753:0,8764$[435]) und hat das spez. Gewicht 3,632.

Seine Lösung läßt sich stark übersättigen.[434])

Cadmiumselenit. Cadmiumselenit, $CdSeO_3 = 239,6$, bildet als Anhydrid kleine rhombische Prismen, die sich in H_2O nicht merklich lösen.[436]) Man erhält es als $CdSeO_3\ ^3/_2H_2O$ aus $CdCl_2$ und Na_2SeO_3, oder aus dem sauren Salze bei 200° als Anhydrid.[437])

Das Selenit kann saure Salze bilden, wenn es aus Lösungen kristallisiert, die freie Säure enthalten. So erhält man $H_2Cd_3(SeO_3)_4$, $H_2Cd_3(SeO_3)_4H_2O$ und Anhydride dieser Salze, z. B. $CdSe_2O_5$, in großen, gelben, rhombischen Kristallen.[437])

Ein anderes Salz, $H_2Cd_2(SeO_3)_3$, bildet trikline Kristalle, ist bei 100° beständig und geht, mit H_2O auf 200° erhitzt, in neutrales Selenit über.[437])

Cadmiumnitrat. Cadmiumnitrat, $Cd(NO_3)_2 = 236,5$, wird im allgemeinen als Tetrahydrat $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ erhalten.[438])

d^{14}_4 beträgt 2,450, $d^{20}_4 = 2,460$.[439])

Über das Verhalten des Salzes bei verschiedenen Temperaturen kann folgendes bemerkt werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 59,5°[440]), der Siedepunkt bei 132°.[441]) Von 0° bis +59,5° erstreckt sich die Löslichkeitskurve von $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. Bei 65° erhält man kleine Nadeln von $Cd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$.[442]) Der kryohydratische Punkt[442]) liegt bei —16°, das geschmolzene Kryohydrat hat die Zusammensetzung $Cd(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ und wird von Funk als Individuum aufgefaßt. Es sei t° die Celsiustemperatur, L die Löslichkeit in g $Cd(NO_3) \cdot 4H_2O$ auf 100 g Lösung, L_2 die Anzahl Mol H_2O auf 1 Mol $Cd(NO_3)_2$, so ist (nach Funk)

t°	L_1	L_2
0	52,31	11,96
+18	55,90	10,34
+30	58,40	9,34
+40	61,42	8,24
+59,5	76,54	4,00

Für das Hydrat mit $9H_2O$ verläuft die Kurve wie folgt:

t^0	L_1	L_2
—13	37,37	21,98
—1	47,33	14,59
+ 1	52,73	11,76

bei —16 schließt sich die Eiskurve an, vgl. unten.

Der Dampfdruck des H_2O über den Kristallen beträgt[443]) bei 20° in mm Hg

$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	trocken	9,3
$Cd(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$		8,4
$Cd(NO_3)_2 \cdot 2,1H_2O$		<3

Der in der Kurve anscheinend vorhandene Knick deutet auf das Vorhandensein des Dihydrats hin.

Bei 100° im Vakuum zerfällt das Tetrahydrat und im Rückstande bleiben $Cd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ und CdO.[444])

Die wässrige Lösung von $Cd(NO_3)_2$ zeigt bei 17,5° folgende auf das Vakuum reduzierte spez. Gewichte[445]) (p = Gewichtsprozent Salz):

p	$d_{17,5}$	p	$d_{17,5}$	p	$d_{17,5}$
1	1,0106	22	1,2418	44	1,6252
3	1,0318	24	1,2702	46	1,6701
5	1,0528	26	1,2987	48	1,7155
7	1,0708	28	1,3277	49	1,7382
9	1,0888	30	1,3566	50	1,7608
10	1,0978	32	1,3890		
12	1,1194	34	1,4214		
14	1,1410	36	1,4572		
16	1,1640	38	1,4972		
18	1,1888	40	1,5372		
20	1,2134	42	1,5812		

Sind C Äquivalente $\frac{1}{2}Cd(NO_3)_2$ pro Liter in Lösung, so ist[446])

C	d_4^{18}	C	d_{18}
$4,179 \cdot 10^{-3}$	0,99904	$86,8 \cdot 10^{-3}$	1,0070
8,492 „	0,99945	444 „	1,0416
21,23 „	1,0007	930 „	1,0875
29,51 „	1,0025	2047 „	1,1926
81,46 „	1,0065	3345 „	1,3124
		4957 „	1,4589
		6580 „	1,6034

Bei 0° ist nach Jones und Getman[376]) für c Mol $Cd(NO_3)_2$ pro Liter das Gewicht von 25 ccm w.

c	w
0,0845	25,4292
0,1691	25,8508
0,3382	26,6982
0,6764	28,4477
1,0146	30,1584
1,6910	33,5444
2,7056	38,4807

Das $Cd(NO_3)_2$ ist, wie die Nitrate im allgemeinen, ein normales Salz von starker Dissoziation und läßt von der bei den Cadmiumhaloiden hervor-

tretenden Neigung zur Komplexbildung wenig erkennen. Dies beweisen die Messungen des Dissoziationsgrades.

Die äquivalente elektrische Leitfähigkeit Λ fand sich bei 18° wie folgt[447], wenn m die Konzentration von $^1/_2 Cd(NO_3)_2$ pro Liter bei 18° bedeutet:

m	Λ	γ
7	10,0	0,09
5	17,9	0,16
4	23,8	0,21
3	31,5	0,28
2	41,2	0,37
1	54,3	0,48
0,5	63,9	0,57
0,2	74,2	0,66
0,1	80,8	0,72
0,05	86,4	0,77
0,02	92,5	0,82
0,01	96	0,86
0,005	100	0,89

Nimmt man Λ_0 (annähernd)[448] zu $50 + 62 = 112$ an, so ergeben sich die Dissoziationsgrade γ für das Schema $^1/_2 Cd(NO_3)_2 \rightleftarrows {}^1/_2 Cd^{\cdot\cdot} + NO_3'$, welche natürlich nur als rohe Werte betrachtet werden dürfen.

Bei 0° ist nach Jones und Getman[376] für v Liter pro Mol $Cd(NO_3)_2$ die Molarleitfähigkeit in reziproken Ohm

v	μ
0,29	11,30
0,32	14,35
0,37	20,87
0,42	29,15
0,59	41,0
0,98	60,9
1,48	68,9
2,95	86,4
5,91	98,8
11,83	106,2

Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit beträgt nach Wershoven im Mittel 0,0228.

Die Dampfdruckdepression des H_2O beträgt, wenn n Mol $Cd(NO_3)_2$ in 1 kg H_2O gelöst sind, bei 100° Δp[449]

n	0,5	1	2	3
Δp	15,9	36,1	78,0	122,2
$\frac{\Delta p}{p}$	0,021	0,047	0,102	0,161
$\frac{\Delta p}{p\,n}$	0,042	0,047	0,051	0,054

Gefrierpunktsbestimmungen[450] ergaben die Depressionen Δ für m Mol/Liter

m	Δ	$i-1=\gamma$
0,00100	0,0054	0,96
0,00298	0,0159	0,95
0,00492	0,0262	0,94
0,00690	0,0362	0,92
0,00876	0,0457	0,91
0,02000	0,1035	0,90
0,03600	0,1852	0,89
0,0488	0,2508	0,89

Jones und Getman[376]) fanden für c Mol $Cd(NO_3)_2$ pro Liter die Depression Δ.

c	Δ
0,0845	0,443
0,1691	0,865
0,3382	1,802
0,6764	2,028
1,0146	6,540
1,6910	12,930
2,7056	26,000

Nach Funk[438]) verläuft die Eiskurve für L_1 Gramm $Cd(NO_3)_2$ auf 100 g Lösung resp. L_2 Mol H_2O pro Mol $Cd(NO_3)_2$ wie folgt:

t	L_1	L_2
— 9,5	30,68	29,64
—13	35,62	23,70
—14,5	35,91	23,41

Die Kette $Hg / HgO / Cd(OH)_2 / Cd(NO_3)_2$-Lösung von c Mol $^1/_2Cd(NO_3)_2$ pro Liter — Calomelelektrode (0,560) ergab folgende Werte (π_1 für die ganze Kette, $\pi_2 = \pi_1 - 0{,}560$)[451])

Nr.	c	π_1	π_2	q		q'
1	1	0,695	0,135[451])	1:3	0,20	0,57
2	0,1	0,732	0,172	2:3	0,40	0,84
3	0,01	0,761	0,211			

so daß das Verhältnis der Dissoziationsgrade, berechnet unter Berücksichtigung der Diffusionspotentialdifferenz, q beträgt, während die Leitfähigkeit q' ergibt. Die Übereinstimmung ist zwar schlecht, doch immer noch besser als für $CdCl_2$. Es muß auch berücksichtigt werden, daß der Kombination wegen der Verbindungsfähigkeit des $Cd(NO_3)_2$ mit den beiden benutzten Oxyden nicht sehr viel Zuverlässigkeit zugeschrieben werden darf. Zusatz von n Mol KNO_3 ergab folgende Werte:

c	n	π_1
1	1	0,695
0,1	1	0,732
0,01	1	0,761
0,1	0,1	0,723
0,01	0,01	0,749

Von anderen Ketten ist $Cd - CdCl_2 - Cd(NO_3)_2 - Cd$ gemessen[452]) und es ergab sich dabei bedeutend höhere $Cd^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration in $Cd(NO_3)_2$ als in $CdCl_2$.

Thermoketten vom Schema $Cd_{Amalg.} - Cd(NO_3)_2\ I - Cd(NO_3)_2\ II -$

$Cd_{Amalg.}$ gaben für 70° Temperaturdifferenz der beiden Lösungen die Potentialdifferenzen π in Volt bei der Verdünnung v Liter.[453])

v	10	100	1000	10000
π	0,0640	0,0612	0,0519	0,0553

Der Brechungsexponent n für D-Linie ist (p = Gewichtsprozent auf Lösung bezogen):

p	n_D[454])
7,89	1,3426
12,14	1,3482

De Muynck[455]) fand bei 15°

p	54,027	43,716	30,879	21,353	14,899	8,683
n_D	1,42920	1,40453	1,37904	1,36323	1,35386	1,34518

Eine Serie von 0,08 bis 3,4 Mol/Liter findet sich bei Jones und Getman[376]), jedoch ohne Temperaturangabe.

Oberflächenspannung. Die Steighöhe h in mm in einer Röhre vom Durchmesser 0,5 mm beträgt bei 15° für eine Lösung von 1 Mol $^1/_2Cd(NO_{32})$ in 100 ccm H_2O h = 56,2, das Produkt mit dem spez. Gewichte d = 1,091 ist d·h = 61,7.[456])

Viskosität. Lösungen vom Gehalte p Gramm $Cd(NO_3)_2$ auf 100 g Lösung resp. m Mol $^1/_2Cd(NO_3)_2$ pro Liter zeigen bei t° die relative (auf H_2O von 0° bezogene) Zähigkeit η.[457])

t°	p = 22,36	15,71	7,81	t° = 25°, η auf H_2O bei 25° bezogen. m	η
15	η = 0,8511	0,7180	0,6195	1,000	1,1648
25	0,6903	0,5875	0,5013	0,500	1,0742
35	0,5729	0,4876	0,4112	0,250	1,0385
45	0,4753	0,4131	0,3404	0,125	1,0177

Hydrolyse. In 0,5 äquivalentnormaler Lösung beträgt die Hydrolyse 0,014 Proz.[458])

Die Neutralisation von $Cd(OH)_2$ und $2HNO_3$, beide in hochverdünnter Lösung, würde 20243 cal entwickeln, wenn man sie direkt messen könnte.[459])

Lösungswärme. Die Auflösung von $1\,Cd(NO_3)_2\,H_2O$ in 399 H_2O entwickelt bei 18° +4180 cal, die von $1\,Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ in 396 H_2O dagegen —5040.[460])

Die Bildungswärmen betragen[460])

$$Cd + O_2 + 2NO_2 + H_2O = Cd(NO_3)_2 \cdot H_2O + 115950 \text{ cal},$$
$$Cd + O_2 + 2NO_2 + 4H_2O = Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 125170 \text{ cal}.$$

Cadmiumnitrit, $Cd(NO_2)_2$, geht sehr leicht, z. B. über H_2SO_4 im Vakuum oder durch Behandeln mit H_2O, in basisches $Cd(NO_2)_2 \cdot CdO$ über.[461])

Cadmiumphosphate. Die komplizierten Gleichgewichtsverhältnisse der verschiedenen Phosphat-Ionen in wässriger Lösung, die das Auftreten einheitlicher Salzindividuen selbst bei stärkeren Basen, wie Ca (s. S. 145ff.), erschwert, läßt für die Cd-Phosphate wegen der größeren Schwäche ihres Kations, der erheblich geringeren Löslichkeit des Hydroxyds und der dadurch gesteigerten Hydrolysierbarkeit schon a priori noch kompliziertere Verhältnisse vorhersehen; denn die Fällung von Cd-Salzlösungen mit Alkaliphosphat, d. h. mit einer Lösung, die neben den drei Ionen PO_4''', HPO_4'' und H_2PO_4' infolge Hydrolyse noch OH'-Ionen enthält, gibt Gelegenheit zum Auftreten aller

vier möglichen Cd-Kombinationen, von denen je nach den Löslichkeitsprodukten mehrere gleichzeitig entstehen können. Da aber sowohl die ionen- wie die phasen-theoretische Behandlung noch aussteht, die übrigens hier durch die Wahrscheinlichkeit der Existenz Cd-komplexer Ionen noch verwickelt werden dürfte, so ist die Individualität der in der Literatur beschriebenen Verbindungen noch sehr zweifelhaft. Es mögen daher die einzelnen in der Literatur erwähnten Verbindungen gemeinsam abgehandelt werden.

Der erste Versuch zur Darstellung eines Cd-Phosphats stammt von Stromeyer.[462]) Das gewonnene Präparat enthielt 69,28 Proz. CdO und 30,71 Proz. P_2O_5 und stimmt sonach fast genau zu der Formel $(CdO)_5(P_2O_5)_2$ oder $CdO \cdot 2Cd_2P_2O_7$. Indessen darf nicht bestimmt behauptet werden, daß hier ein scharf charakterisiertes Individuum vorliegt.

Das neutrale Orthophosphat wird aus $Cd^{\cdot\cdot}$-Lösungen durch Na_2HPO_4 [463]) gefällt, mit Na_3PO_4 erhält man $Cd_3(PO_4)_2$ [463]), doch muß auf Grund der vom Darsteller mitgeteilten Analysen angenommen werden, daß das letztgenannte Salz mit Oxyd vermischt war, daß also das $Cd_3(PO_4)_2$ unter gewöhnlichen Bedingungen nicht rein erhalten wird. Der aus $CdCl_2$ oder $CdSO_4$ mit Na_2HPO_4 heiß gefällte Niederschlag gibt[463]), in H_3PO_4 gelöst und mit Alkali gefällt, $H_2Cd_5(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$, einen Stoff vom spez. Gewicht $d_{15°} = 4,15$, dieser geht bei Rotglut in $Cd_5P_4O_{15}$ über, d. h. in das oben erwähnte Stromeyersche Präparat. Er kann aus H_3PO_4-Lösung durch Erwärmen wieder abgeschieden werden, konzentriert man diese Lösung jedoch ohne Erhitzen, so fällt das gewöhnliche saure Salz $Cd(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ aus. Dies bildet große trikline Prismen vom spez. Gewichte $d_{15°} = 2,742$, verliert bei 100° $2H_2O$ und wird durch viel H_2O hydrolysiert. Schwarzenberg[464]) stellte durch Fällen von $CdSO_4$ mit $Na_4P_2O_7$ ein weißes schweres Pulver dar, das aus SO_2 aq umkristallisiert werden konnte und der Formel $(H_2CdPO_4)_2 \cdot H_2O$ entsprach.[465]) Es löste sich in $Na_4P_2O_7$-Lösung, in Säuren und in NH_4OH, nicht in KOH.

Das Pyrophosphat, $Cd_2P_2O_7$, welches aus der Ammonverbindung NH_4CdPO_4 durch Glühen erhalten werden kann[466]), wurde auch durch Schmelzen von $CdBr_2$ mit $Cd_3(PO_4)_2$ dargestellt[467]), wobei es um so reichlicher entsteht, je weniger $CdBr_2$ vorhanden ist. Es bildet, so erhalten, schiefwinklige Lamellen von $d_{15°} = 4,965$.

Das Metaphosphat, $Cd(PO_3)_2$, wurde von Fleischmann[468]) dargestellt, ferner auch von Glatzel[469]), der es auch als Pentahydrat erhielt.

Man hat diese Präparate auch als Salze von Polymetaphosphorsäuren aufgefaßt.

Des weiteren sind auch gemischte Phosphate bekannt.

Durch Fällen von Cd-Salz in NH_4OH-Lösung mittels Na_2HPO_4 entsteht $NH_4CdPO_4 \cdot H_2O$, dessen Fällung quantitativ nur dann erfolgt, wenn Na_2HPO_4 oder $(NH_4)_2HPO_4$ im Überschusse zugegen ist.[470])

Bei 110° verliert es sein H_2O.[470])

Ein diesem entsprechendes K-Salz ist ebenfalls bekannt[471]), desgl. das Na-Salz, beide jedoch wasserfrei: $KCdPO_4$ und $NaCdPO_4$; ferner $Na_4Cd(PO_4)_2$. Ein gemischtes Pyrophosphat, $Na_2CdP_2O_7$, entsteht als weißer kristalliner Stoff beim Schmelzen von Phosphorsalz mit CdO[472]), nach Ouvrard[471]) existiert ein $K_2CdP_2O_7$.

Ein gemischtes Metaphosphat $Na_4Cd(PO_3)_6$ beschreibt Wiesler.[473])

Eine Lösung von $CdCl_2$ und Na_2HPO_4 von je $^1/_2$ Mol pro Liter enthält

$4{,}2 \cdot 10^{-3}$mal soviel $Cd^{\cdot\cdot}$-Ionen, als wenn das Na_2HPO_4 durch äquivalente KNO_3-Lösung ersetzt ist[474]); demnach dürfte beträchtliche Komplexbildung anzunehmen sein.

Cadmiumsalze der niederen Phosphorsäuren. Für sie gilt das den Phosphaten Vorangeschickte in noch höherem Maße:

Phosphit. Wenn man PCl_3 mit Na_2CO_3-Lösung neutralisiert, so fällt durch Zusatz von $CdSO_4$ ein weißes Pulver von $HCdPO_3 \cdot 3H_2O$, das über H_2SO_4 die Hälfte seines Kristallwassers verliert und das ganz entwässert werden kann.[475])

$CdHPO_3$ enthält lufttrocken 1,5 H_2O und verliert die Hälfte davon über H_2SO_4.[476])

Über ein Hypophosphit mit dem Molarverhältnisse Cd : P = 1,46 : 2, das einem einfachen Salze nicht zukommen kann, sowie ein mit Ca-Salz gemischtes Hypophosphit vergl. H. Rose.[477])

Von Salzen der zweiwertigen Unterphosphorsäure H_2PO_3 sind beschrieben $CdPO_3 \cdot H_2O$ als sehr schwer lösliches Salz, das, ebenso wie das folgende, aus Cd-Salzen durch $NaHPO_3$ gefällt wird.[478]) $Na_2Cd(PO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ist ein schwaches Doppelsalz und ohne Überschuß der einen Komponente nicht unzersetzt löslich.[478])

$H_4K_2Cd \cdot (PO_3)_4$ wurde analog erhalten und kristallisiert mit 2 bis 3 H_2O. Bei 120° beginnt es H_2O zu verlieren.[479])

Cadmiumarsenate. Aus $CdCO_3$ und As_2O_5 in H_2O erhält man weiße Nadeln von $HCdAsO_4 \cdot H_2O$, die bei 100° beständig sind und sich leicht in verdünnter HCl lösen.[480]) Dasselbe Salz entsteht, wenn man Cd bei 200° in H_3AsO_4 löst und mit H_2O kocht.[481]) Es hat das spez. Gewicht $d_{15^\circ} =$ 4,164.[482]) Es verliert bei 120° kein H_2O[483]) und wird auch erhalten[482]), wenn man das von Salkowski[483]) zuerst dargestellte Salz $H_2Cd_5(AsO_4)_4 \cdot 4H_2O$ in H_3AsO_4-Lösung vom spez. Gewichte 1,3 löst und verdampft. Konzentriert man dagegen die Flüssigkeit kalt, so entstehen[482]) große trikline Kristalle von $Cd(H_2AsO_4)_2\ 2H_2O$, welche mit dem entsprechenden Phosphate isomorph sein sollen und das spez. Gewicht $d_{15^\circ} = 3{,}241$ zeigen. Bei 70°—80° verlieren sie alles Wasser.

Das gesättigte Salz $Cd_3(AsO_4)_2\,xH_2O$ haben Salkowski[483]) und Demel[480]) dargestellt, nach Salkowski enthält es 1,5 H_2O.

Das Pyroarsenat $Cd_2As_2O_7$ entsteht analog wie das Phosphat, zeigt $d_{15} = 5{,}474$ und löst sich nur langsam in HNO_3[482]); es entsteht auch aus $KAsO_3$ mit CdO oder $CdCO_3$.[484])

Ein basisches Salz $(Cd_2As_2O_7)CdO \cdot 5H_2O$ wurde mehrfach erhalten (de Schulten[482]), Demel[480])). Seine Formel kommt mit der des obengenannten Phosphats überein und wird vielleicht auch besser $H_2Cd_5(AsO_4)_4 \cdot 4H_2O$ geschrieben.

Cadmiumsalze niederer Arsensäuren. Wenn $CdCl_2$, in 50 prozentigem Alkohol gelöst, durch wässriges K_3AsO_3, welches mit CH_3COOH neutralisiert ist, gefällt wird, so entsteht $Cd(AsO_3)_2$.[485])

Durch Fällung von $CdSO_4$ mit saurem K-Arsenit wurde ein Präparat erhalten, das, bei 120° getrocknet, die Zusammensetzung $Cd_2As_2O_5$ aufwies, also als Pyroarsenit zu betrachten ist. Es wurde von Alkali nicht zerstört und löste sich leicht in Säuren.[486]) Das gleiche Produkt resultierte als weißes Pulver, wenn $CdSO_4$ mit $Na_2(AsO_2)_2$ gefällt wurde.[487])

Cadmiummetantimonat, $Cd(SbO_3)_2\,5H_2O$, bildet ein weißes Pulver. das $3H_2O$ über H_2SO_4, den Rest bei Rotglut ohne sonstigen Zerfall verliert.[488] Nach Ebel[489]) hat es $6H_2O$.

Cadmiumcarbonat. Das Cadmiumcarbonat, $CdCO_3 = 172,4$, schon von Stromeyer dargestellt, ist infolge der Eigenschaften seiner beiden Komponenten stark der Hydrolyse unterworfen und wird daher bei Fällung eines Cd-Salzes durch Carbonate z. T. mit Oxyd vermischt erhalten.[490]) Nach H. Rose[491]) soll die Anwendung von gesättigten Alkalicarbonaten wie K_2CO_3 Niederschläge erzeugen, die aus fast reinem $CdCO_3$ bestehen.

Kristallinisch und zwar in rhomboedrischer Form erhält man es durch Anwendung von NH_4Cl- oder NH_4NO_3-Lösungen, in denen es sich beim Erwärmen merklich löst.[492]) Es hat dann das spez. Gewicht $d_{15^0} = 4,960$.

Die Konzentration der $Cd^{\cdot\cdot}$-Ionen einer Lösung von $CdCl_2 = 2$ l mit $K_2CO_3 = 2$ l fand Immerwahr[493]) $5 \cdot 10^{-4}$ mal so groß als die von $CdCl_2 = 2$ l mit $KNO_3 = 1$ l.

Die Bildungswärme berechnete Thomsen[494]) zu

$$Cd + O + CO_2 = CdCO_3 + 84930 \text{ cal},$$
$$Cd + O_2 + CO = CdCO_3 + 152890 \text{ „}$$
$$Cd(OH)_2 + CO_2 = CdCO_3 + H_2O + 19250 \text{ cal}.$$

Ferner entwickelt

$$CdSO_4\,aq + Na_2CO_3\,aq = Na_2SO_4\,aq + CdCO_3 + 370 \text{ cal.}$$ [494])

Cadmiumborat. Aus CdO und B_2O_3 entstehen in der Schmelze mit HKF_2 Kristalle von $Cd_3B_2O_6$, welche von heißem H_2O nicht verändert werden, sich aber in Säuren lösen.[495])

Einige komplexe Verbindungen entstehen, wenn über Boronatrocalcit und Cd bei Rotglut Cl oder Br geleitet wird. Sie bilden kubische Kristalle und haben die Formeln[496]) $Cd_7Cl_2B_{16}O_{30}$ resp. $Cd_7Br_2B_{16}O_{30}$ (= $Cd\,hal_2 \cdot 6CdO \cdot 8B_2O_3$), über ihreIndividualität kann man aber zweifelhaft sein.

Das **Cadmiumformiat,** $Cd(CO_2H)_2 \cdot 2H_2O = 238,4$, bildet monokline, luftbeständige, leicht lösliche Kristalle vom spez. Gewicht 2,441[497]) und hat verhältnismäßig selten den Gegenstand von Untersuchungen gebildet. In neuerer Zeit ist es mehrfach für die elektrolytische Cd-Abscheidung in Frage gekommen.

Die Refraktionsindices seiner Lösung zeigt die folgende Tabelle (A und B Konstante nach Cauchy[498]))

t^0	d_{20}	n_α	n_D	n_β	A	B
21,6	1,0781	1,3427	1,3447	1,3490	1,3349	0,3333

Cadmiumacetat, $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O = 266,5$, früher als Trihydrat angesehen, bildet monokline, etwas hygroskopische, über H_2SO_4 verwitternde Kristalle.[499]) Schroeder[500]) (wie auch Ley[501])) schreibt ihm nur $2H_2O$ und das spez. Gewicht 2,010 zu, für das Anhydrid gibt er 2,341 an.

Zuerst dargestellt wurde es von Stromeyer.

In Lösungen zeigt es sich als ein nicht ganz normales Salz. Dies folgt schon aus den starken Differenzen der Leitfähigkeits- und der Gefriermessungen.

Die äquivalente Leitfähigkeit Λ in reziproken Ohm bei 25° für v Liter fand Ley[501])

v	Λ	γ
32	54,8	0,58
64	64,1	0,68
128	72,3	0,76
256	78,9	0,83
512	84,8	0,89
1024	89,5	0,94
∞	93	1

Nimmt man Λ_0 zu $56 + 39 = 95$ an, so erhält man die Werte $\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$.

Die von Calame[502]) bestimmten Gefrierdepressionen sind für C Mol pro kg H_2O Δ, woraus die Werte $i = \frac{\Delta}{1{,}85 \cdot C}$ und $\gamma = \frac{1}{2}(i-1)$ abgeleitet sind.

C	Δ	i	γ
0,276	0,985	1,93	0,46
0,137	0,537	2,12	0,56
0,069	0,305	2,38	0,69
0,034	0,170	2,70	0,85

Für den Vergleich von Leitvermögen und Gefrierpunkt sind nur die Lösungen v = 32 und C = 0,034 einigermaßen brauchbar, deren Konzentrationen sich etwa wie 1 : 2 verhalten. Darnach ist die Leitfähigkeit erheblich geringer als nach der bedeutenden Dissoziation zu erwarten wäre. Dies ist um so weniger erklärlich, als die in Lösung vorhandene Molzahl durch Komplexbildung verkleinert werden sollte. Und für das Vorhandensein von Komplexbildung spricht der große Wert von $\lambda_{1024} - \lambda_{32}$, der statt des normalen Betrages von etwa 21 von Ley zu etwa 35 gefunden worden ist, ebenso groß wie für das sicher komplexe Chlorid.

Elektromotorische Kräfte von Ketten mit $Cd(CH_3COO)_2$ maß Braun.[503]) Der Temperaturkoeffizient des Potentialsprunges $Cd - Cd(CH_3COO)_2$ beträgt für $\frac{1}{2}$ Mol im Liter 0,503 Millivolt pro Grad.[504])

Cadmiumoxalat. Das Oxalat des Cadmiums CdC_2O_4 wird als Trihydrat $CdC_2O_4 \cdot 3H_2O$ durch Fällen von $CdCl_2$ mit $H_2C_2O_4$ oder $(NH_4)_2C_2O_4$ in der Kälte erhalten, es verliert alles H_2O bei 100° und kristallisiert auch aus warmer Lösung wasserfrei. In diesem Falle bildet es große Prismen, im anderen kleine dünne Tafeln.[505]) Das spez. Gewicht von $Cd(COO)_2$ ist[506]) $d_{16^\circ} = 3{,}320$. Es braucht zur Lösung kalt 13000, heiß 11000 Gewichtsteile H_2O[505]) und kann daher zur quantitativen Abscheidung von Cd verwendet werden.[507])

Das Cadmiumoxalat bildet Verbindungen mit Salzen anderer Anionen. Löst man es in kalt gesättigter KCl-Lösung, so scheiden sich anscheinend quadratische Kristalle von $K_4Cd_2(C_2O_4)_3Cl_2 \cdot 6H_2O$[508]), aus denen durch H_2O CdC_2O_4 abgeschieden wird. Analog entstehen und verhalten sich $(NH_4)_8Cd_4(C_2O_4)_3Cl_{10} \cdot 2H_2O$ und $K_4Cd_2(C_2O_4)_3 \cdot Br_2 \cdot 2H_2O$.[509])

Ferner wurde erhalten $K_4Cd_2(C_2O_4)_3 \cdot (NO_2)_2 \cdot H_2O$.[509])

$Cd_2(C_2O_4) \cdot (NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kristallisiert triklin aus HNO_3 saurer Lösung des Oxalats bei 35° und hat das spez. Gewicht 2,725.[510])

Andere Salze. Anhangsweise seien noch folgende Cd-Salze erwähnt.

Aus Cd, S und P wurde bei heller Rotglut $Cd_2P_2S_7$, Thiopyrophosphat, er-

halten. Es bildet ein weißes Kristallpulver, das sich an der Luft nicht hält, von Säuren dagegen, selbst warmer konzentrierter HNO_3, nur wenig angegriffen wird.[510]

Ein Thiohypophosphat, $CdPS_3$, bildet sich auf ähnliche Weise, ist jedoch weniger beständig.[511]

Wird $Cd_3(PO_4)_2$ mit viel $CdCl_2$ geschmolzen, so entstehen hexagonale Prismen von $Cd_7(PO_4)_6Cl_2$, die das spez. Gewicht $d_{15} = 5{,}46$ zeigen. Ein analoges Produkt entsteht aus $CdBr_2$.

Dieselben Formeln kommen zwei Arsenaten zu, welche ebenso erhalten wurden. Das Chlorid hat das spez. Gewicht $d_{15^0} = 5{,}865$, das Bromid $d_{15} = 6{,}017$.[512]

$Cd_3(SbS_4)_2$ erhielt Rammelsberg.[513]

Mit CH_3COSH geben Cd-Salze in nicht stark saurer Lösung einen weißen Niederschlag von $Cd(CH_3COS)_2$. Dieses Thioacetat ist sehr wenig stabil, es geht schon durch Belichten, rascher noch durch Einwirkung von NH_4OH und anderen Reagenzien, sowie durch Kochen in CdS über.[514]

Cadmiumdoppelfluoride. CdF_2 löst sich sehr beträchtlich in HF-Lösung. 1,08fach normale HF nimmt bei 25° 0,372 Mol CdF_2 pro Liter auf (H_2O nur 0,289), es muß also eine komplexe Säure oder Hydrofluorid vorhanden sein.[515] Im ersteren Sinne spricht, daß man auch Alkalidoppelsalze kennt: Aus HKF_2 und CdF_2 oder $CdCl_2$ entsteht K_2CdF_4 als kleine in H_2O sehr leicht lösliche Tafeln[516], aus NH_4F durch Kochen mit $Cd(OH)_2$ sehr schwer lösliche Kristalle von NH_4CdF_3.[517]

Cadmiumhalogenwasserstoffsäuren. Wenn in kalt gesättigte $CdCl_2$-Lösung HCl-Gas eingeleitet wird, so erhält man Kristalle von $H_2CdCl_4 \cdot 7H_2O$, die jedoch wenig beständig sind, an der Luft rauchen und zerfallen. Auch in der Hitze absorbiert $CdCl_2$ noch HCl, und dementsprechend zerfällt der obengenannte Stoff beim Erhitzen nicht vollständig. Die Bildungswärme $CdCl_2 + 2HCl$ Gas $+ 7H_2O$ (flüssig) beträgt $+40200$ cal.[518]

Mit HBr und HJ erhält man ebenfalls Additionsverbindungen[518], insbesondere entspricht die Jodverbindung, die bei —4,7° aus gesättigter Lösung beider Komponenten kristallisiert und nur unter der Mutterlauge oder in HJ-Atmosphäre existieren kann, vermutlich der Formel $HCdJ_3 \cdot 3H_2O$.[519]

J. Wagner[520] fand für Lösungen von a Gramm $CdCl_2$ in b Gramm $\frac{n}{1}$ HCl folgende Depressionen Δ des Gefrierpunktes der Salzsäure:

a	b	Δ	(Δ)
0,271	25,38	0,14°	(0,19°)
0,356	25,39	0,15°	(0,21°)
0,753	25,43	0,32°	(0,37°)
0,093	25	0,02°	(0,08°)
0,436	25	0,2°	

Diese Depressionen sind erheblich geringer als die von äquivalenten $CdCl_2$-Lösungen in reinem Wasser, dabei ist allerdings zu beachten, daß ein solcher Unterschied nach dem Massenwirkungsgesetz zu erwarten ist, weil die Dissoziation des $CdCl_2$ in HCl Lösung kleiner sein muß als in H_2O. Bemerkenswert ist dabei die Beobachtung, daß die sofort nach dem $CdCl_2$-Zusatz bestimmten (Δ) größer als die erst allmählich sich einstellenden Δ sind; darnach müßte sich eine langsame Reaktion in den Lösungen abspielen, die die Molzahl verringert, also vermutlich die Komplexbildung. Hierzu stimmt eine Angabe von M. Goldstein[520a], daß die Steighöhe der CdJ_2-Lösung in Capillaren sich nicht augenblicklich einstellt.

Cadmiumdoppelhaloide. Die Literatur weist folgende Formeln auf:

F	Cl	Br	J	Cy	CNS
	$H_2CdCl_4 \cdot 7H_2O$		$HCdJ_3 \cdot 3H_2O$		
	$KCdCl_3 \cdot H_2O$	$KCdBr_3\ H_2O$	$KCdJ_3\ H_2O$		
K_2CdF_4	K_2CdCl_4 (?)	K_2CdBr_4 (?)	K_2CdJ_4	K_2CdCy_4	$K_2Cd(CNS)_4\ 2H_2O$
	K_4CdCl_6	$NaCdBr\ {}^5/_2H_2O$	$NaCdJ_3\ {}^5/_2H_2O$		
	$Na_2CdCl_4 \cdot 3H_2O$	Na_4CdBr_6	Na_2CdJ_4	$NaCdCy_3\ {}^3/_2H_2O$	$NaCd(CNS)_3 \cdot 3H_3O$
NH_4CdF_3	NH_4CdCl_3	$Na_2Cd_3Br_8 \cdot 6H_2O$	$NH_4CdJ_3\ H_2O$		$(NH_4)_2Cd(CNS)_4 \cdot 2H_2O$
	$(NH_4)_2CdCl_4$ (?)	$NH_4CdBr_3 \cdot {}^1/_2H_2O$	$(NH_4)_2CdJ_4 \cdot 2H_2O$		
	$(NH_4)_4CdCl_6$	$(NH_4)_4CdBr_6$			
	$RbCdCl_3$				$Rb_2Cd(CNS)_4\ 2H_2O$
	Rb_4CdCl_6				
	$CsCdCl_3$	$CsCdBr_3$	$CsCdJ_3 \cdot H_2O$		$CsCd(CNS)_3$
	Cs_2CdCl_4	Cs_2CdBr_4	Cs_2CdJ_4		$Cs_4Cd(CNS)_6$
	$LiCdCl_3\ {}^7/_2H_2O$	Cs_3CdBr_5			
	$Ca_2CdCl_6\ 7H_2O$			$Ca_4CdCy_6\ 20H_2O$	
	$SrCd_2Cl_6\ 7H_2O$		$SrCdJ_4 \cdot 8H_2O$	$Sr_2CdCy_6\ 3H_2O$	
	$BaCd_4Cl \cdot 4H_2O$	$BaCdBr_4 \cdot 4H_2O$	$BaCdJ_4 \cdot 5H_2O$	$BaCdCy_4\ H_2O$	$Ba_4Cd(CNS)_{10}\ 10H_2O$
	$BaCd_2Cl_6\ 5H_2O$			$Ba_2Cd_3Cy_{10}\ 10H_2O$(?)	
	$Mg_2CdCl_2 \cdot xH_2O$				$Cs_2Ag_2Cd(CNS)_6$
	$Mg_2CdCl_6 \cdot 12H_2O$				$Cs_2Ag_2Cd(CNS)_6 \cdot 2H_2O$
	$MnCd_2Cl_6\ 12H_2O$				$Cs_2Ag_4Cd(CNS)_8 \cdot 2H_2O$
	$CoCd_2Cl_6\ 12H_2O$				(?)$Cs_4Ag_{10}Cd_3(CNS)_{20} \cdot 6H_2O$
	$NiCd_2Cl_6\ 12H_2O$				
	$FeCd_2Cl_6\ 12H_2O$				
	$CuCdCl_4 \cdot 4H_2O$				

Kaliumcadmiumchloride. Die Angaben über die Existenz von gemischten Kaliumcadmiumchloriden gehen verhältnismäßig weit zurück. Croft[521]) beschrieb ein K_2CdCl_4, in regulären Rhomboedern kristallisierend, von dem sich bei 15,5° 33,45 Teile in 100 Teilen H_2O lösen sollten. Dagegen erhielt v. Hauer[522]) das Salz $K_4CdCl_6 \cdot {}^1/_2H_2O$, das indessen nach späteren Untersuchungen[523]) $KCdCl_3 \cdot H_2O$ formuliert werden muß. Aus der Mutterlauge gewann v. Hauer dann K_4CdCl_6. $KCdCl_3 \cdot H_2O$ ist monoklin (H. Traube[523])), K_4CdCl_6 hexagonal mit dem Achsenverhältnis a:c= 1:0,615.[524]) Die Löslichkeiten beider Salze bestimmte Rimbach.[523]) Es sind in 1000 g Lösung bei t° a g wasserfreies Salz enthalten:

$KCdCl_3 \cdot H_2O$		K_4CdCl_6	
t	a	t	a
2,6°	218,7	4,0°	217,9
15,9°	266,0	23,6°	312,0
41,5°	356,6	50,2°	407,0
60,6°	406,7	108,8°	521,5
105,1°	516,7	109,0°	522,8

Ein Umwandlungspunkt konnte bisher nicht nachgewiesen werden, doch fand Rimbach, daß bei tiefer Temperatur K_4CdCl_4 mit H_2O in $KCdCl_3 \cdot H_2O$ übergeht.

Daß die Lösung ein oder mehrere komplexe Ionen enthält, darf als sehr wahrscheinlich gelten. Zwar fanden sich beim Vermischen von Lösungen der Einzelsalze nur ziemlich geringfügige Wärmetönungen[525]):

$CdCl_2$ (4 l pro Mol) + 2KCl (2 l pro Mol) ⟶ 20 cal bei 17°,
$2CdCl_2$ (4 „ „ „) + 2KCl (2 „ „ „) ⟶ 28 „ „ 17°,

indessen beträgt die molare Gefrierdepression[526]) von Lösungen, die 1 $KCdCl_3$ in v Liter enthalten, G, so daß statt 5 Mol Ionen nur m vorhanden sind.

v	2	4	8	16	32	64	128
G	5,21	5,81	6,37	7,07	7,90	8,44	9,21
m	2,82	3,14	3,44	3,82	4,26	4,55	4,98

Die Werte von m machen also eine Komplexbildung wahrscheinlich.

Die molare elektrische Leitfähigkeit μ in reziproken Ohm von $KCdCl_3$-Lösungen im Vergleiche zu der Summe μ' der Einzelsalzleitfähigkeiten bei 25° zeigt folgende Tabelle[527]), v bedeutet wie oben die molare Verdünnung.

v	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024
μ	124,2	154,1	183,1	211,7	238,4	267,8	295,0	323,5	347,5	370,1
μ'	169,0	190,4	215,4	240,0	264,4	288,3	314,2	336,0	354,0	370,3

Eine spätere Bestimmung[528]) ergab dasselbe μ.

Auf Komplexzustand deutet auch die Tatsache, daß eine Lösung von 0,5 Mol $CdCl_2$ + 1 Mol KNO_3 pro Liter 5mal soviel Cd-Ionen enthält, als wenn das KNO_3 durch KCl ersetzt ist.[529])

Die Kette Cd/$CdCl_2$ + KCl/Calomelelektrode (= 0,560 Volt) ergibt[530]) bei 18° für n Mol $^1/_2CdCl_2$ und m Mol KCl pro Liter die Potentialdifferenz π.

Nr.	n	m	π
1	1	1	0,760
2	0,1	1	0,790
3	0,01	1	0,817
4	0,1	0,1	0,751
5	0,01	0,01	0,749

Hier zeigt sich also die auffällige Tatsache, daß bei der Verdünnung derselben Lösung π abnimmt, mithin die Konzentration der $Cd^{\cdot\cdot}$-Ionen nicht nur nicht abnimmt, sondern sogar wächst (z. B. Nr. 1, 4, 5), eine Tatsache, die kaum anders als aus dem Zerfall von Komplexen erklärt werden kann[530]), wenn auch vielleicht ein Teil des Effekts der Veränderung der Flüssigkeitskette zugeschrieben werden kann.

Natriumcadmiumchlorid, $Na_2CdCl_4 \cdot 3H_2O$, beschreibt Croft[531]) als nicht regulär kristallisierendes Salz, das bei 15,5⁰ zu 71,32 g in 100 g H_2O löslich ist, sich auch in Alkohol löst, aber weniger als $CdCl_2$. Es ist[532]) luftbeständig, schmelzbar und verliert bei 100⁰ $2H_2O$, das dritte über 150⁰. Durch H_2S wird es aus konzentrierter Lösung nicht gefällt[533]), sein Komplexgrad ist also ziemlich hoch, doch wird es bei der Dialyse[534]) gegen reines H_2O getrennt, wobei NaCl voraus wandert. Die Nichtfällbarkeit durch H_2S erscheint sehr auffällig, da sie nicht einmal bei K_2CdCy_4 auftritt.

Rubidiumcadmiumchlorid. Man nahm früher[535]) ein Rb_2CdCl_4, sowie zwei Hydrate von $RbCdCl_3$, $RbCdCl_3\ {}^1/_2H_2O$ und $RbCdCl_3\ {}^1/_4H_2O$ an, indessen sind nach Rimbach[536]) diese Angaben nicht zutreffend und es existieren nur die beiden wasserfrei kristallisierenden Salze $RbCdCl_3$ und Rb_4CdCl_6, jenes rhombisch mit a:b:c = 0,5969:1:0,5244, dieses hexagonal mit a:c = 1:0,6323 und isomorph mit K_4CdCl_6. Rimbach hat die Löslichkeitsverhältnisse studiert und gibt folgendes an, wobei unter a die Anzahl Gramm in 100 g Lösung zu verstehen sind.

1. $RbCdCl_3$

	t^0	1,2	14,5	41,4	57,6	103,9
a	Cl	4,53	5,88	8,86	10,78	16,37
	Cd	4,80	6,20	9,34	11,40	17,14
	Rb	3,63	4,75	7,14	8,63	13,39
	$RbCdCl_3$	12,97	16,80	25,31	30,83	46,62

Zwischen 0 und 100⁰ läßt sich demnach im obengenannten Maße die Löslichkeit des Salzes darstellen durch

$$L_0^{100} = 12,17 + 0,3279\ (t-0)^0.$$

2. $RbCdCl_3 + Rb_4CdCl_6$

	t^0	0,7	8,8	13,8	42,4	59,0	108,4
a	Cl	0,65	1,07	1,32	3,21	4,61	8,94
	Cd	6,52	7,37	7,86	11,35	13,41	18,57
	Rb	14,73	16,13	16,93	22,45	25,31	31,15
	$\frac{a_{Cd}}{a_{Rb}}$	0,441	0,457	0,465	0,505	0,530	0,595

Auf einen Umwandlungspunkt führen diese Zahlen nicht.

3. $RbCl + Rb_4CdCl_6$

	t^0	0,4	14,8	17,9
a	Cd	—	—	—
	Cl	12,86	13,62	14,00
	Rb	30,97	32,81	33,71

Es geht mithin nur RbCl in Lösung. Rimbach weist auch nach, daß $CdCl_2$ durch RbCl quantitativ als Rb_4CdCl_6 gefällt wird.

Cäsiumcadmiumchlorid. Wells und Walden[537]) erhielten aus der Lösung der Einzelsalze Cs_2CdCl_4; wenn das Verhältnis $CdCl_2 : CsCl$ in der Lösung über 18 : 50 stieg, fiel $CsCdCl_3$ als weißes Kristallpulver, das, wie zu erwarten, sich auch durch Hydrolyse des erstgenannten erhalten ließ. Godeffroy[538]) stellte es aus salzsaurer Lösung dar.

Lithiumcadmiumchlorid, $2LiCdCl_3 \cdot 7H_2O$, entsteht in Nadeln aus der Lösung von $1CdCl_2$ mit 2LiCl. Es ist hygroskopisch, kann bei 120° ganz entwässert werden und löst sich in Alkohol.[539])

Ammoniumcadmiumchloride. Von den verschiedenen beschriebenen Verbindungen sind sicher nachgewiesen die Salze mit 1 und mit 4 NH_4 auf 1 Cd, ein anderes mit 2 NH_4 findet sich in der älteren Literatur als dimorphes Salz von der Formel $(NH_4)_2CdCl_4$ angegeben.[540])

Die ältere Literatur[541]) braucht hier nur kurz erwähnt zu werden, da neuerdings eingehende Untersuchungen ausgeführt wurden.

NH_4CdCl_3 ist kristallisiert rhombisch mit den Achsen $a : b : c = 0{,}6056 : 1 : 0{,}7869$.[542]) Außer durch Vereinigung der Einzelsalze kann es auch durch Umsetzung von $Cd(OH)_2$ mit NH_4Cl erhalten werden (Tassilly[541]), Großmann[543])).

In gleicher Weise wurde auch $(NH_4)_4CdCl_6$ dargestellt. Dieses Salz kristallisiert hexagonal mit $a : c = 1 : 1{,}5704$ (Schrauf[541])).

Über die Gleichgewichtsverhältnisse in Lösung belehren Löslichkeitsbestimmungen von Rimbach.[544])

Bei t° enthalten darnach 1000 g Lösung a Gramm Salz.

NH_4CdCl_3 t°	a	$(NH_4)_4CdCl_6$ t°	a
2,4	299,4	3,9	212,9
16,0	334,5	16,1	353,9
41,2	389,6	40,2	433,7
63,8	439,9	58,2	483,8
105,9	522,3	112,8	592,3
		113,9	605,2

Der Umwandlungspunkt ergibt sich aus folgenden Zahlen, welche unter a die Anzahl Gramm der drei Komponenten in der gesättigten Lösung angeben, wobei für I NH_4CdCl_6 und $(NH_4)_4CdCl_6$, für II $(NH_4)_4CdCl_6$ und NH_4Cl die Bodenkörper bildeten.

I t°	a Cd	a Cl	a NH_4	II t°	a Cd	a Cl	a NH_4
1,1	5,34	17,62	7,27	1,0	2,82	17,1	7,82
14,0	7,12	19,86	7,84	13,2	2,76	18,84	8,71
40,7	10,24	23,82	8,85	40,1	3,16	22,56	10,49
58,5	12,50	26,53	9,35	58,2	3,51	25,21	11,72

Bei —20° etwa geht hiernach $(NH_4)_4CdCl_6$ in NH_4CdCl_3 über.

Lösungswärme. Tassilly (loc. cit.) fand bei 16°

$$[NH_4CdCl_3] + aq = NH_4CdCl_3\,aq - 10720 \text{ cal},$$

bei 16°

$$[(NH_4)_4CdCl_6] + aq = (NH_4)_4CdCl_6\,aq - 13750 \text{ cal}.$$

Calciumcadmiumchlorid. $CaCl_2$ und $CdCl_2$ im Verhältnis 3 : 4 gemischt geben aus konzentrierter Lösung $CaCd_2Cl_6 \cdot 7H_2O$ ein sehr hygroskopisches und leicht lösliches Salz, das bei 100° nur wenig H_2O verliert. Beim Lösen

entwickelt es Wärme. Aus $CaCl_2$ und $CdCl_2$ im Verhältnis 1 : 2 oder 1 : 3 kristallisiert zuerst dasselbe Salz, später jedoch große Kristalle von $Ca_2CdCl_6 \cdot 12H_2O$. Auch dieses Salz ist stark hygroskopisch und löst sich unter Wärmeentwickelung und stark verschieden bei verschiedenen Temperaturen. Es schmilzt bei 100° unter Verlust von $6H_2O$, bei 125° gehen weitere 4 weg, der Rest oberhalb 150°. Es verwittert über $CaCl_2$. Die Anhydride beider Salze binden Wärme beim Auflösen.[545]

Die Kristallform von $CaCd_2Cl_6 \cdot 7H_2O$ ist monoklin.[546]

Bei der Vermischung der Einzellösungen erfolgt Wärmeentwickelung[547]
$2CdCl_2$ (4 Liter pro Mol) + $1CaCl_2$ (4 Liter pro Mol) ⟶ + 30 cal bei 17°.

Strontiumcadmiumchlorid, $SrCd_2Cl_6 \cdot 7H_2O$, entsteht in großen farblosen Säulen aus der Mischung von $1SrCl_2$ mit 1 oder $2CdCl_2$. Es ist schwach hygroskopisch und verwittert über H_2SO_4 oder $CaCl_2$. Bei 100° verliert es $2H_2O$, bei 125°—130° das dritte, bei 170° wieder 2, den Rest oberhalb 180°, ohne die Kristallform zu verlieren. Bei höherer Temperatur schmilzt es unter Zerfall.[548] Es kristallisiert im monoklinen Systeme.[549] Sein spez. Gewicht beträgt $d_{24°} = 2,718$.[550]

Die molare elektrische Leitfähigkeit[526] bei 25° in reziproken Ohm für v Liter pro Mol beträgt μ, während die Einzelleitfähigkeiten zusammen μ' geben:

v	μ	μ'	v	μ	μ'
2,18	135,5	206,2	279,0	540,5	600,0
4,36	196,2	258,5	558,1	599,5	655,0
8,72	254,5	316,4	1116,1	654,4	695,0
17,44	312,3	275,7	2232	701,0	730,0
34,88	370,3	429,0	4465	749,0	770,5
69,76	429,0	487,5	8930	788,0	812,0
139,5	486,0	546,0			

Hieraus muß man wohl auf die Existenz komplexer Ionen schließen, wenn auch ein Teil des Unterschiedes auf den Masseneffekt der Cl-Ionen entfällt.

Bariumcadmiumchlorid. $BaCl_2$ und $CdCl_2$ im Verhältnis 1 : 1 gemischt, scheiden beim Konzentrieren der Lösung erst $BaCl_2$ aus, später $BaCdCl_4 \cdot 4H_2O$. Aus der Mischung $BaCl_2 : CdCl_2 = 1 : 2$ kristallisiert erst dieses Doppelsalz, sodann $BaCd_2Cl_6 \cdot 5H_2O$; direkt fällt dieses, wenn die Lösung im Verhältnisse 1 : 3 gemischt ist. $BaCd_2Cl_6 \cdot 5H_2O$ bildet luftbeständige Oktaeder und Tetraeder und verliert bei 100° $2H_2O$, bei 150° wieder 2, den Rest bei 160°.[551] Das andere Salz verliert ebenfalls bei 100° $2H_2O$ und den Rest bei 160°[551]), zeigt das spez. Gewicht[552] 2,952 bei 24° und hat nach Rammelsberg das Achsenverhältnis a : b : c = 0,8405 : 1 : 0,5128 im triklinen[553] Systeme. Die Löslichkeit beider Salze bei t°, in g wasserfreien Salzes pro 1000 g Lösung ausgedrückt, beträgt a[553]

$BaCdCl_4 \cdot 4H_2O$		$BaCd_2Cl_6 \cdot 5H_2O$	
t	a	t	a
22,5	418,8	22,6	456,0
32,9	446,7	41,3	491,4
41,4	468,1	53,9	510,4
53,4	503,0	62,2	530,8
62,0	522,8	69,5	544,7
97,8	620,5	107,2	623,8
108,3	648,3		
109,2	653,1		

Ein Umwandlungspunkt wurde nicht beobachtet.

Daß das Salz nicht stark komplex ist, könnte man aus den Dialyseversuchen von Rüdorff[554]) und Rimbach (loc. cit.) folgern; auch die geringe Mischungswärme[555]) deutet darauf hin

bei 17^0 $1CdCl_2$ (4 Liter pro Mol) + $1BaCl_2$ (4 Liter pro Mol) ⟶ + 20 cal,
$2CdCl_2$ (4 „ „ „) + $1BaCl_2$ (4 „ „ „) ⟶ + 32 „

jedoch ist es nicht sehr wahrscheinlich, daß die Komplexität in äquivalenten Lösungen verschiedener Chloride nennenswerte Unterschiede aufweist. So muß das Ausbleiben gewisser $Cd^{\cdot\cdot}$-Ionenreaktionen (s. $NaCdCl_3$ S. 493) z. B. mit H_2S als Beweis für starke Komplexität gelten, falls diese Angabe Bestätigung findet.

Magnesium-, Nickel-, Cobalt-, Mangan-, Eisen-, Kupfer-, Cadmiumchloride. Alle diese Salze sind, wie die meisten vorher erwähnten, von v. Hauer[556]) zuerst erhalten worden und kristallisieren nur aus konzentrierten Lösungen.

Mg. $Mg_2CdCl_6 \cdot 12H_2O$ fällt aus Lösungen vom Molarverhältnisse Mg:Cd = 2:1 in großen hygroskopischen, nach Grailich und v. Lang[557]) rhombischen Tafeln mit a:b:c = 1:0,126:0,3431. Über $CaCl_2$ wird es trocken und verliert bei 100^0 nur wenig H_2O. Es löst sich nach Rimbach[558]) folgendermaßen:

t^0	2,4	20,8	45,5	67,2	121,8
a	456,1	496,9	535,1	581,4	654,8

und geht ebenfalls zersetzt durch den Dialysator (Rimbach[558])).

Cd : Mg = 1 : 1 oder 2 : 1 gibt $Cd_2MgCl_6\,xH_2O$ (wo $x > 6$ ist) in großen Kristallen, die über $CaCl_2$ verwittern. Das Salz verliert bei 100^0 6 H_2O, löst sich unter Wärmebindung und ändert seine Löslichkeit stark mit der Temperatur. v. Hauer beobachtete, daß HCl die Kristallisation beider Mg-Salze zu hindern scheint.

Mn. $MnCl_2 : CdCl_2 = 1 : 2$ gibt große weiße Säulen von $MnCd_2Cl_6 \cdot 12H_2O$, die über H_2SO_4 oder $CaCl_2$ verwittern, über CaO trocken werden, bei 100^0 ca. 10 H_2O, den Rest bei 160^0 verlieren. Wenn mehr $MnCl_2$ vorhanden, so kristallisiert vor diesem Salze erst $MnCl_2$.

Co. Ni·$CoCd_2Cl_6 \cdot 12H_2O$ entsteht aus der Lösung von $CoCd_2 : CdCl_2 = 3:4$ in großen, etwas hygroskopischen Säulen, von der Farbe des $CoCl_2$, die schwach schon über CaO verwittern, bei 100^0 $10H_2O$, den Rest bei 150^0 unter Bläuung verlieren, mit dem entsprechenden Mg-Salze isomorph sind[559]) und sich leicht lösen. Das analog erhaltene Nickelsalz, $NiCd_2Cl_6\ 12H_2O$, bildet grüne Säulen, verwittert über $CaCl_2$, nicht über CaO, ist dem Co-Salze isomorph und verhält sich auch sonst wie dieses. Außerdem wurde noch ein hexagonales $Ni_2CdCl_6 \cdot 12H_2O$ beobachtet, das aus der gleichzusammengesetzten Lösung kristallisierte.

Fe. Ganz ähnlich den verwandten Salzen ist das aus äquimolarer Mischung erhaltene $FeCd_2Cl_6\ 12H_2O$.

Cu. Ein Kupfersalz von der Formel $CuCdCl_4 \cdot 4H_2O$ erhielt v. Hauer aus äquimolarer Mischung. Es kristallisiert schwierig, verwittert über CaO, schmilzt nicht im Kristallwasser, sondern verliert dieses ohne seine Form zu ändern und zeigt trocken blaue, feucht grüne Farbe.

In allen diesen Salzen bleiben sonach die Eigenschaften der Komponenten erkennbar, man darf daraus vielleicht schließen, daß sie sich in Lösung wie schwach komplexe Salze verhalten werden.

Kaliumcadmiumbromid. Aus konzentrierter Lösung der Komponenten erhielt Croft[560]) K_2CdBr_4, während nach v. Hauer[561]) aus $2KBr + CdBr_2$-Lösung erst Nadeln von ziemlich luftbeständigem $KCdBr_3\,{}^1/_2H_2O$, sodann K_4CdBr_6 auskristallisiert. Dieses Salz erhielt auch Eder[562]), der aber dem anderen die Formel $KCdBr_3 . H_2O$ zuschreibt. Dieselbe Formel fand Rimbach[571]), der (nach Fock) das Kristallsystem als rhombisch mit $a:b:c = 1,4592:1:2$ angibt. Die molare Leitfähigkeit μ in der Verdünnung von v Liter pro Mol des einen dieser Salze bei 25° im Vergleiche mit der Summe μ' der Einzelleitfähigkeiten ist in rez. Ohm aus der folgenden Tabelle zu ersehen.[563])

$KCdBr_3$

v	μ	μ'	v	μ	μ'
0,938	81,0	—	75,0	256,4	282,4
1,876	102,1	—	150,0	284,4	310,0
3,750	130,9	175,8	300,0	313,6	336,3
7,50	160,1	199,9	600	340,1	363,0
15,0	189,0	224,3	1200	367,0	386,5
30,0	214,8	248,8	1500	374,3	396,0
37,5	228,0	258,2	3000	395,6	415,0
			6000	413,4	430,0

K_4CdBr_6 kann nach Rimbach zwischen 0,4° und 112,5° nicht existieren, da $KCdBr_3$ durch Wasser nicht zerlegt wird, vielmehr sich unzersetzt nach

$$P = 55,108 + 0,218\ t$$

löst, wobei P den Prozentgehalt an $KCdBr_3$ bezeichnet.

Eine Lösung von 0,44 Mol $CdBr_2$ pro Liter + KBr (= normal) enthält nur 2 Proz. der $Cd^{\cdot\cdot}$-Ionen, welche ohne KBr-Zusatz vorhanden sind.[564])

Das Tetrasalz ist nicht darstellbar, da die Lösung von entsprechender Zusammensetzung nur mit $CdBr_2$ und NH_4Br koexistiert[571]).

Natriumcadmiumbromid, $Na_2Cd_2Br_6 . 5H_2O$, wurde von Croft[565]) und Eder[566]) erhalten, von Eder auch Na_4CdBr_6. Beim Versuche, die Darstellung zu wiederholen, der nicht gelang, entstand ein Salz $Na_2Cd_3Br_8 . 6H_2O$, das bis jetzt kein Analogon hat. Die Entdecker[567]) bestimmten auch die molare Leitfähigkeit μ (in rez. Ohm) bei 25° in den Verdünnungen v, während die Summe der Einzelleitfähigkeiten μ' beträgt.

v	μ	μ'	v	μ	μ'
4,88	200,0	288,2	390,9	666,0	727,5
9,77	264,4	346,7	781,8	748,0	805,0
19,54	336,5	415,0	1563	832,5	889,0
39,09	412,2	483,0	3909	914,0	959,5
78,18	487,8	555,0	7818	970,0	1010
97,7	510,0	576,0	15635	1024	1058
195,4	585,0	651,0			

Rubidiumcadmiumbromid. Nach Rimbach[571]) existieren $RbCdBr_3$ und Rb_4CdBr_6. Das erste löst sich zwischen 0° und 107° nach

$$P = 35,34 + 0,393\ t$$

(P = Prozentgehalt). Das andere kristallisiert im hexagonalen Systeme rhomboedrisch hemiedrisch mit $a:c = 1:0,6231$ und löst sich zwischen 0° und 115° nach

$$P = 50,88 + 0,2637\ t.$$

Cäsiumcadmiumbromid, Cs_3CdBr_5, wurde in rechtwinkligen Tafeln aus Lösungen mit CsBr Überschuß erhalten (80 g CsBr + 4,5 g $CdBr_2$ in 120 ccm), durch H_2O wird es in $CsCdBr_3$ übergeführt. Ebenfalls $CsCdBr_3$, jedoch von anderer Kristallform, bildete sich aus H_2O und Cs_2CdBr_4, einem Salze, das aus Lösung von 3 g $CdBr_2$ + 52 g CsBr in 120 ccm entstand, dessen Analyse jedoch etwas unsicher ausfiel.[568]

Ammoniumcadmiumbromid. Eder[569]) stellte 1876 $(NH_4)_4CdBr_6$ und $(NH_4)_2Cd_2Br_6 . H_2O$ dar, Großmann[570]) erhielt diese Salze gleichfalls. Der letztgenannte Autor kochte $Cd(OH)_2$ mit konzentrierter NH_4Br-Lösung, worauf zunächst $Cd(NH_3)_2Br_2$, aus dem Filtrate NH_4Br, dann $(NH_4)_4CdBr_6$ ausfiel, die Mutterlauge enthielt dann noch ein wenig $(NH_4)_2Cd_2Br_6 . H_2O$. Tassilly dagegen erhielt $NH_4CdBr_3 \, ^1/_2H_2O$, nach Rimbach[571]) enthält das Salz überhaupt kein Wasser.

Tassilly[541]) fand bei 16° die Lösungswärme

$$[NH_4CdBr_2 \, ^1/_2H_2O] + aq = NH_4CdBr_3aq - 7200 \text{ cal.}$$

Die Löslichkeit (in g pro 100 g Lösung) des CdH_4CdBr_3 zwischen 0° und 1° und 110° beträgt

$$P = 54{,}47 + 0{,}197 \; (t^0 - 0^0).$$

Das Tetrasalz hat auch nach Rimbach[571]) kein Kristallwasser und kann aus der Lösung nur dann unzersetzt ausfallen, wenn ein Überschuß von $CdBr_2$ vorhanden ist. Die Zusammensetzung der Lösung über dem festen Salz hat Rimbach ausführlich studiert. Das Tetrasalz kristallisiert hexagonal mit a:c = 1 : 0,6269, isomorph dem Rb-Salze.

Kaliumcadmiumjodid. Daß KJ mit CdJ_2 ein komplexes Salz K_2CdJ_4 gibt, dürfte zuerst von Croft[572]) beobachtet worden sein, von dem es als ein sehr leicht in H_2O, in Alkohol schwerer als das CdJ_2 lösliches, wasserfrei kristallisierendes Salz beschrieben wird. Die letzte Angabe bedarf indessen noch einer Berichtigung insofern, als Eder[572]) und Leonard[573]) ein $K_2CdJ_4 . 2H_2O$ untersuchten, dessen spez. Gewicht d_{21^0} nach Leonard 3,371 bis 3,346 beträgt. Eder erhielt auch $KCdJ_3 . H_2O$, diese Formel wurde von Rimbach[571]) bestätigt.

Auf die Eigenschaft des Kaliumcadmiumjodids, daß sein Komplexzustand in Lösung stark von der Konzentration abhängt, wies mit Nachdruck zuerst Hittorf[574]) hin, der bei der Bestimmung der Überführungszahl fand, daß in konzentrierten Lösungen das Cd stark zur Anode wandert, während an der Kathode Cd, am anderen Pole J abgeschieden wird.

Den gleichen Schluß gestatten auch die Messungen von Leitfähigkeit und Gefrierpunktserniedrigung.

Nach Grotrian und Wershoven[575]) beträgt bei 18° die molare Leitfähigkeit μ von K_2CdJ_4, gelöst in v Litern,

v	1	2	5	10	20	40	100	200	400	1000	2000
μ	146	164	178	202	226	256	304	338	372	408	430
μ'	224	238	258	277	298	323	356	383	409	442	—

während sich μ' als Summe der Einzelleitfähigkeiten ergibt.

Der Temperaturkoeffizient beträgt nach Wershoven[576]) $2{,}3 . 10^{-2}$.

Gefrierdepressionen zeigen nach Jones und Caldwell[577]) folgendes

v	2,302	2,762	5,524	9,207	13,81
Δ^0	3,878	3,177	1,557	0,960	0,664
n	4,7	4,7	4,6	4,8	4,9

so daß also statt 7 Mol, wie für ideale Verdünnung zu erwarten, nur n Mol vorhanden sind. Daß diese Zahlen nur zu einer rohen Schätzung verwendet werden können, bedarf keiner ausführlichen Begründung.

Nach Immerwahr[578]) wird die Konzentration der Cd··-Ionen einer Lösung von 1 Mol $^1/_2CdJ_2$ pro Liter, nach Messung von Konzentrationsketten, durch Zusatz von 1_{-n} KJ auf den 130. Teil reduziert.

McBain[217a]) berechnet aus Leitfähigkeit, Überführung und Gefrierdepression, daß 0,025 normale Lösung folgende Konzentrationen aufweist: 87 Proz. des Kaliums als K·, 13 Proz. als KJ, 0,2 Proz. als $KCdJ_3$, vom Cd 0,5 Proz. als $KCdJ_3$, 7,5 Proz. als Cd··, 53 Proz. als CdJ_2, 39 Proz. als CdJ_3'.

Was das spez. Gewicht d_4^{18} anlangt, so ist für m Mol $^1/_2K_2CdJ_4$ pro Liter nach Grotrian[579]) und Wershoven[576])

$m \cdot 10^3$	d_4^{18}	$m \cdot 10^3$	d_4^{18}
0,942	0,99895	29,1	1,0068
1,713	0,99921	151	1,0387
2,310	0,99938	315	1,0821
2,872	0,99945	490	1,1280
7,191	1,0007	896	1,2338
14,41	1,0027	1362	1,3552
29,23	1,0067	1957	1,5086

Natriumcadmiumjodid. Croft[580]) erhielt aus äquivalenter Mischung der Komponenten $Na_2CdJ_4 \cdot 6H_2O$ in hygroskopischen Prismen, Eder[581]) außer diesem Salze auch $Na_2Cd_2J_6 \cdot 5H_2O$.

Cäsiumcadmiumjodid. 182 g CsJ + 6,5 g CdJ_2 in 200 ccm lieferten große Prismen von Cs_3CdJ_5, das durch H_2O in Cs_2CdJ_4 übergeführt wurde. Cs_2CdJ_4 ist gegen H_2O beständig und unzersetzt daraus umkristallisierbar, wiederum ein Zeichen für das Wachsen der Komplextendenz vom Cl zum J. Ein ebenfalls gegen H_2O beständiges Salz, $CsCdJ_3 \cdot H_2O$, bilden die Einzelsalze, wenn das oben angegebene Mischungsverhältnis zugunsten von CdJ_2 abgeändert wird.[568])

Ammoniumcadmiumjodide. Croft[582]) beschreibt $(NH_4)_2CdJ_4 \cdot 2H_2O$ als isomorph dem entsprechenden K-Salze, dasselbe Salz erhielt Eder[583]), der dann noch ein später von Tassilly[584]) bestätigtes Salz $(NH_4)_2Cd_2J_6 \cdot H_2O$ darstellte. Großmann[585]) fand darin das doppelte Quantum H_2O, so daß man $NH_4CdJ_3 \cdot H_2O$ schreiben kann. Nach Rimbach[571]) dagegen lautet die Formel des Monosalzes NH_4CdJ_3.

Nach Tassilly[584]) ist die Lösungswärme bei 15° $(NH_4CdJ_3)_2H_2O + aq = 2NH_4CdJ_3\ aq - 15770$ cal.

Das Disalz löst sich nach Rimbach unzersetzt in Wasser und die bei 14,5° gesättigte Lösung enthält 85,97 Proz. Salz.

Doppel-Bromide, Jodide, von Cadmium mit zweiwertigen Metallen. v. Hauer[586]) erhielt $BaCdBr_4 \cdot 4H_2O$ in großen luftbeständigen Kristallen. Das spezifische Gewicht beträgt[587]) 3,665 bei 24°.

Die molare elektrische Leitfähigkeit μ bei 25° und der Verdünnung v, verglichen mit der Summe μ' der Einzelleitfähigkeiten, ausgedrückt in rez. Ohm, beträgt[588]):

v	μ	μ'	v	μ	μ'
1,97	134,3	197,0	156,2	381,3	408,8
3,94	177,0	225,8	312,3	418,6	445,5
7,88	219,4	258,7	624,6	457,0	477,5
15,76	259,8	293,6	1249	488,0	507,8
31,52	295,2	327,5	2498	514,5	532,0
63,04	330,0	359,5	3113	525,0	545,0
78,08	346,0	374,0	6226	553,0	570,2

Aus der Mischung der Komponenten im Verhältnisse 1 : 1 erhielt Croft[589]) $BaCdJ_4 \cdot 5H_2O$, ein sehr stark hygroskopisches Salz, und das etwas beständigere $SrCdJ_4 \cdot 8H_2O$, dessen Leitfähigkeit bei 25° in gleicher Anordnung, wie oben aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist.[590])

$SrCdJ_4 . 8H_2O$

v	μ	μ'	v	μ	μ'
1	97,0	—	40	250,6	305,7
2	129,7	202,0	80	288,8	334,0
4	153,9	224,5	200	346,0	380,7
8	173,7	243,6	400	381,0	412,0
10	213,0	274,5	800	406,0	436,6
			2000	454,7	464,0

Cadmiumdoppelcyanide. K. $K_2CdCy_4 = 294,9$, wurde zuerst beschrieben von Rammelsberg[591]) als luftbeständige Oktaeder, die das Licht stark brechen.[592]) Es löst sich gut in H_2O und zeigt alle Eigenschaften eines hochgradig komplexen Salzes. Dies folgt aus den Überführungsversuchen von Rieger[593]), aus Potentialmessungen nach Hittorf[594]), Immerwahr[595]) und H. Euler[596]) und aus Dialyseversuchen von Rüdorff.[597]) Speziell fand Rieger die Überführungszahl des $CdCy_4''$ für 0,772 Mol Liter bei 18° zu 0,29. Euler berechnet die Komplexkonstante $K = \frac{C^4_{Cy''} . C_{Cd^{..}}}{C_{CdCy''}}$ zu $1,4 . 10^{-17}$. Ausführliche Daten über die äquivalente Leitfähigkeit λ des $^1/_2$ K_2CdCy_4 bei 25° und der Verdünnung v gibt Walden.[598]) (Siemens-Einheiten.)

v	32	64	128	256	512	1024	∞
Λ	110,0	114,1	116,7	118,4	120,8	125,1	131,1

Die Beweglichkeit von $^1/_2 CdCy_4$ wird zu $131,1 - 70,6 = 60,5$ berechnet. Es ist $\Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = 15,1$. Für das entsprechende Zn-Salz fand sich 14,9, für das Hg-Salz 21,7. Man darf darnach wohl vermuten, daß die Komplexbeständigkeit des Cd- und Zn-Salzes erheblich geringer ist als die des Hg-Salzes. Gegen H_2S ist das Salz nicht beständig wegen des außerordentlich geringen Löslichkeitsproduktes des Sulfids. Es findet vielfach Anwendung zur elektrolytischen Cd-Abscheidung, aus denselben Gründen wie andere komplexe Schwermetallsalze.

Unter Luftabschluß kann es geschmolzen werden.[592])

Na. Loebe[599]) erhielt aus konzentrierter Lösung $Na_2Cd_2Cy_6 \cdot 3H_2O$ in großen Rhomboedern, welche sich in H_2O und in C_2H_5OH lösen, an der Luft etwas H_2O aufnehmen und sich langsam zersetzen.

Ba etc. Weselsky[600]) erhielt ein sehr wenig beständiges Salz der Zusammensetzung $Ba_2Cd_3Cy_{10} \cdot 10H_2O$; Loebe[599]) konnte dieses nicht wieder

erhalten, vielmehr bildete sich aus $CdCy_2$ und $Ba(OH)_2$ mit wässriger Blausäure $BaCdCy_4 \cdot H_2O$, ein ebenfalls sehr wenig beständiges Salz, das sich in H_2O löst, jedoch stark hydrolytisch gespalten zu sein scheint, denn wenn HCN entfernt wird, so fallen $CdCy_2$ und $Ba(OH)_2$ wieder aus.

Das **Sr**-Salz, $Sr_2CdCy_6 . 3H_2O$, kann aus H_2O unzersetzt umkristallisiert werden und bildet große Kristalle.[599])

Die **Ca**-Verbindung $Ca_4CdCy_6 . 20H_2O$ wird durch CO_2 an feuchter Luft zersetzt und löst sich ebenfalls in H_2O und Alkohol.

Cadmiumdoppelrhodanide. Wenn man $Cd(OH)_2$ mit NH_4CNS kocht[601]), so entsteht außer den NH_3-haltigen Additionsprodukten $(NH_4)_2Cd(CNS)_4 . 2H_2O$ als ein monoklines, hygroskopisches, bei 25° schmelzendes, in Alkohol kaum lösliches Salz. Dieser Typus ist weiter vertreten durch die Salze $K_2Cd(CNS)_4 2H_2O$[601]) (reguläre Oktaeder) und $Rb_2Cd(CNS)_4 2H_2O$.[601]) Na liefert hexagonales $NaCd(CNS)_3 3H_2O$[601]), wiederum ein Beispiel für die Verschiedenheit der Alkalimetalle, wie sie bei den Komplexsalzen häufig hervortritt, mit Cs wurde jedoch auch $CsCd(CNS)_3$ in großen Prismen vom Schmelzpunkte 212° erhalten.[602])

Außer $Ba_4Cd(CNS)_{10} . 10H_2O$[601]) wurden noch folgende ziemlich komplizierte Salze beschrieben[602]):

$CsCd(CNS)_3$, große Kristalle vom Schmp. 213°, $Cs_4Cd(CNS)_6 . 2H_2O$, das bei 90° H_2O verliert, über 110° schmilzt und sich sehr reichlich in H_2O löst, ferner $Cs_2Ag_2Cd(CNS)_6$, $Cs_2Ag_2Cd(CNS)_6 . 2H_2O$, das an der Luft verwittert, $Cs_2Ag_4Cd(CNS)_8 \cdot 2HO$ und $Cs_4Ag_{10}Cd_3(CNS)_{20} . 6H_2O$, dieses bildete sich nur in sehr konzentrierter Lösung.

Sie zeigen alle, soweit untersucht[601]), die Ionenreaktionen aller Komponenten, sind also schwach komplex.

Quecksilbercadmiumhaloide. Es sind insbesondere durch Arbeiten von Varet[603]) einige komplexe Salze bekannt geworden, die aus HgCd und zwei Halogenen, deren eines in der Regel das Cyan ist, bestehen. Da keine Studien betreffs des Verhaltens in Lösung vorliegen, so kann vorläufig über die Konstitution dieser Stoffe nichts Sicheres ausgesagt werden, denn wenn auch im allgemeinen bei derartigen Verbindungen vermutet werden darf, daß sie in Lösung komplexe Hg-Anionen bilden werden, daher also bei Hg abzuhandeln sind, so steht doch das Cd dem Hg in dieser Hinsicht nahe, und es erscheint daher die Annahme zulässig, daß in Lösung die komplexen Hg-Anionen nicht die einzigen komplexen Ionen sein werden, sondern daß auch Cd-haltige vorhanden sind. Es darf ein solches Verhalten um so eher als im Bereiche des Wahrscheinlichen liegend gelten, als die Formeln dieser Salze außer dem bei Zn vorkommenden Molarverhältnisse Hg : Zn = 2 : 1 auch gelegentlich weniger Hg aufweisen.

Z. B. wurden folgende Formeln gefunden

$$CdHgCy_2Cl_2$$
$$CdHgCy_2Br_2$$
$$CdHg_2Cy_4Br_2$$
$$CdHg_2Cy_4J_2$$

z. T. mit Kristallwasser, gelegentlich auch als NH_3-Verbindungen.

Varet hat auch Lösungswärmen und Vermischungswärmen gemessen[604]) die merkliche Werte haben; und daraus folgt, da dies auf Änderung der normalen Dissoziation wegen des Fehlens dieser Dissoziation bei Merkuri-

haloiden nicht gedeutet werden kann, daß beim Vermischen Änderungen des Komplexzustands eintreten.

Organische Doppelhaloide des Cadmiums. Als Anhang möge eine kurze, auf Vollständigkeit keineswegs Anspruch machende Zusammenstellung organischer Cadmiumdoppelhaloide folgen, in der verschiedene Typen vertreten sind. Doppelsalze mit Anilin und Toluidin vom Typus $Cd(C_6H_5NH_3)_2Cl_4$ beschrieb Tombeck[605]), eine analoge Cinchonaminverbindung Boutroux und Genvresse.[606]) Kakodylradikale ergaben denselben Typus.[607])

Dagegen finden sich bei Ragland[608]) sehr verschiedene Kombinationen, wie die folgende Tabelle zeigt.

$Cd(CH_3NH_3)_2Cl_4$	$Cd((CH_3)NH_3)Br_3$	$Cd((CH_3)_2NH_2)J_3$
$Cd((CH_3)_2NH_2)Cl_3$	$Cd((CH_3)_2NH_2)Br_3$	$Cd((CH_3)_3NH)J_3$
$Cd_2((CH_3)_2NH_2)Cl_5 \cdot 2H_2O$	$Cd((CH_3)_2NH_2)_2Br_4$	$Cd((CH_3)_3NH)_2J_4$
$Cd_2((CH_3)_2NH_2)_3Cl_7$	$Cd_4((CH_3)_2NH_2)Br_9$	$Cd((CH_3)_4N)J_3$
$Cd((CH_3)_3NH)Cl_3$	$Cd((CH_3)_3NH)Br_3$	$Cd((CH_3)_4N)_2J_4$
$Cd_2((CH_3)_3NH)_3Cl_7$	$Cd_2((CH_3)_3NH)_3Br_7$	
$Cd((CH_3)_4N)Cl_3$	$Cd((CH_3)_4N)Br_3$	
	$Cd((CH_3)_4N)_2Br_4$	

Es können aber insbesondere die hier genannten Verbindungen mit 5, 7 und 9 Halogen nicht als zweifellos festgestellt gelten, da sie aus Mutterlaugen gleicher Zusammensetzung ausfielen.

Gemischte Cadmiumsulfate. Das Kaliumcadmiumsulfat, $K_2Cd(SO_4)_2 = 382{,}8$ wurde dargestellt[609]) aus der Lösung unter Zusatz von H_2SO_4 als monoklines Hexahydrat, das sehr schnell verwittert und dem das spez. Gewicht 2,438 zukommt.[610]) Später wurde noch eine Reihe anderer Hydrate bekannt. v. Hauer[611]) erhielt das Dihydrat $K_2Cd(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ in triklinen Kristallen aus der neutralen Lösung bei äquivalentem Gehalte der Komponenten. Es verwittert sehr langsam. Kristallographisch ist es durch die folgenden Daten charakterisiert[612]): $a:b:c = 0{,}8250:1:0{,}4242$. $\alpha = 88^0 26'$ $\beta = 89^0 26'$ $\gamma = 109^0 22'$.

Aus höher konzentrierter Lösung[611]) kristallisieren große monokline Säulen von $2K_2Cd(SO_4)_2 3H_2O$. Die bei t^0 gesättigten Lösungen der beiden letzten Salze enthalten[613]) auf 100 g H_2O a Gramm $K_2Cd(SO_4)_2$:

	$2H_2O$			$1{,}5H_2O$			
t^0	16	31	40	26	31	40	64
a	42,89	46,82	47,40	42,50	42,80	43,45	44,90

Die kristallographischen Daten eines Tetrahydrats sind[612]): Monoklines System, $a:b:c = 1{,}0894:1:1{,}2365$ $\alpha = 77^0 1'$.

Natriumcadmiumsulfat. Aus hochkonzentrierter Lösung kristallisiert $Na_2Cd(SO_4)_2 . 2H_2O$.[614])

Ein Zusatz von m Mol $^1/_2 Na_2SO_4$ zu einer Lösung von n Mol $^1/_2 CdSO_4$ pro Liter ergibt folgende elektromotorische Kräfte der Kette Cd-$CdSO_4$-Na_2SO_4-Calomelelektrode (= 0,560 Volt).[615])

n	m	π
1	1	0,725
0,1	1	0,754
0,01	1	0,780
0,1	0,1	0,732
0,01	0,01	0,738

Die beiden **Doppelsulfate mit Rubidium und Cäsium** kristallisieren monoklin mit $6H_2O$ und sind darum wichtig, weil sie als besonders schön kristallisierende Salze mehrfach die Objekte eingehender kristallometrischer Studien gebildet haben. Die ausführlichsten Untersuchungen stammen von Tutton[616]) und ergaben folgendes:

1. $Rb_2Cd(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

$d_{4^\circ}^{20^\circ} = 2{,}6715$ $a:b:c = 0{,}7346:1:0{,}4931$. $\sphericalangle ac = 74^\circ 7'$, Brechungsindex der Richtung parallel zur Symmetrieachse, korr. für das Vakuum $\beta = 1{,}4706 + \frac{602672}{\lambda^2} - \frac{33274 \cdot 10^8}{\lambda^4} + \ldots$ Je nach der Achse des optischen Geschwindigkeitsellipsoids ist die Molarrefraktion $m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$, für H_2 und H_γ, die Molardispersion $m_{H_\gamma} - m_{H_\alpha}$.

	a	b	c
m H_α	61,71	62,23	63,31
m H_γ	63,13	63,66	64,81
$m_{H_\gamma} - m_{H_\alpha}$	1,42	1,43	1,50
$(n-1)\frac{M}{d}$ H_α	104,21	103,23	107,39

2. $Cs_2Cd(SO_4)_2 6H_2O$.

$d_{4^\circ}^{20^\circ} = 2{,}9552$. $a:b:c = 0{,}7259:1:0{,}4906$ $\sphericalangle ac = 72^\circ 49'$. $\beta = 1{,}4876 + \frac{462311}{\lambda^2} - \frac{621{,}10 \cdot 10^9}{\lambda^4} + \ldots$.

	a	b	c
m H_α	66,91	67,19	67,91
m H	68,39	68,67	69,42
$m_{H_\gamma} - m_{H_\alpha}$	1,48	1,48	1,51
$(n-1)\frac{M}{d}$	113,59	114,16	115,58

Die Doppelbrechung ist bei beiden Salzen positiv.

Löslichkeit. Locke[618]) hat bei 25° in 1 Liter gesättigter Lösung 767 g $Rb_2Cd(SO_4)_2$ resp. 1399 g $(Cs_2CdSO_4)_2$ gefunden.

Ammoniumdoppelsulfat. v. Hauer[617]) erhielt aus äquivalenter Mischung der Komponenten $(NH_4)_2Cd(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, ein monoklines Salz vom spez. Gewichte 2,073[610]) und dem Achsenverhältnis $a:b:c = 0{,}7359:1:0{,}4972$[619]) (resp. $0{,}74315:1:0{,}4945$ Rammelsberg[617])). Das Salz verwittert über H_2SO_4, und verliert alles H_2O bei 100°. Nach Locke[618]) enthält 1 Liter bei 25° gesättigter Lösung 723 g $(NH_4)_2$ $Cd(SO_4)_2$. Der Komplexgrad ist der eines normalen Doppelsalzes, d. h. gering, wie aus der Tatsache hervorgeht, daß es nur aus wenig H_2O unverändert umkristallisiert werden kann.[617]) Bestätigt wird dieser Schluß durch die Dialyseversuche Rüdorffs[620]), sowie durch die folgenden Gefriermessungen[621]), in denen v die Verdünnung pro Mol $(NH_4)_2Cd(SO_4)_2$ Δ die Depression bedeutet.

v	1,635	2,043	2,725	4,087	8,173	16,35
Δ	3,052	2,493	1,914	1,345	0,719	0,378
$\frac{1{,}850}{v} = \Delta'$	1,13	0,905	0,680	0,452	0,226	0,113

Wenn auch die Gefrierdepression bei einem so komplizierten Salze keinen Aufschluß über die Dissoziationsgleichgewichte gewährt, so zeigen die beigefügten theoretischen Depressionen doch, daß ein weitgehender Zerfall eintritt, der in den beiden verdünntesten Lösungen größer ist, als daß er durch quantitative Dissoziation in 3 Ionen (etwa $2NH_4^{\cdot} + Cd(SO_4)_2''$ verursacht sein könnte.

Daraus folgt mit großer Wahrscheinlichkeit, daß auch $CdSO_4$ resp. $Cd^{\cdot\cdot}$ vorhanden sein muß. Die $Cd^{\cdot\cdot}$-Ionen sind auch durch ihre Reaktionen nachweisbar.

Die molare elektrische Leitfähigkeit μ bei 25° ergab sich in Siemens-Einheiten wie folgt[622]):

v	2	4	8	20	40	80	200	400	800	2000
μ	151,6	185,0	216,0	254,4	285,5	320,6	366,2	398,4	432,2	474,0
μ'	195,5	223,6	251,8	289,5	320,0	354,9	400,8	432,5	460,0	491,3

Sie ist nur wenig kleiner als die Summe μ' der Leitfähigkeiten der Einzelsalze und nähert sich ihr mit der Verdünnung.

Durch Kochen von CdO mit kaltgesättigter $(NH_4)_2SO_4$-Lösung soll $Cd(NH_4)_6(SO_4)_4 \cdot 10H_2O$ entstehen[623]), dagegen wird als Produkt dieses Verfahrens unter Anwendung von $Cd(OH)_2$ von anderer Seite[624]) $Cd(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ angegeben.

Magnesiumdoppelsulfat. $MgCd(SO_4)_26H_2O$ beschreibt Schiff[625]) als vierseitige Säulen, die sich in H_2O lösen. Diese Formel hat das über H_2SO_4 getrocknete Salz; das frisch umkristallisierte ist $MgCd(SO_4)_214H_2O$ und hat das spez. Gewicht 1,983.[626])

Eisendoppelsulfat. $CdSO_4{}^8/_3H_2O$ bildet mit $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ eine isodimorphe Reihe.[627])

1. Farblose monokline Kristalle, dem Cd-Salz ähnlich. Der molare Prozentgehalt an Fe-Salz (beide Hydrate werden in dieser Form von Retgers, entsprechend seiner Annahme der Formel $CdSO_4 \cdot 3H_2O$, als Trihydrate geschrieben) steigt bis zum maximalen Werte 0,26 Proz.

2. Blaßgrüne, monokline, dem Fe-Salze ähnliche Kristalle. Der Maximalgehalt an $CdSO_4$ (beide Salze enthalten hier je $7H_2O$) beträgt 48,92 Proz. und die Kristalle trüben sich allmählich.

Was die Löslichkeit betrifft[628]), so enthält eine Lösung des $CdFe(SO_4)_2 \cdot {}^{16}/_3H_2O$ 100 bis 79,8 Molarprozent Cd-Salz, wenn die Kristalle 79,8 bis 0 Proz. enthalten. Für $CdFe(SO_4)_2 \cdot 14H_2O$ koexistieren Kristalle mit 36,6 bis 0 Molarprozent Cd-Salz mit Lösungen von 100 bis 99,1.

Kupferdoppelsulfat. Für $CdSO_4{}^8/_3H_2O$ und $CuSO_45H_2O$ fand Retgers[629])

1. farblose monokline Kristalle mit $^8/_3H_2O$ (auf $1SO_4$). Maximaler Gehalt an Molarprozenten Cu-Salz 0,55 Proz.;

2. blaue trikline Kristalle mit $5H_2O$ (auf $1SO_4$). Maximalgehalt an Cd-Salz 1,71 Proz.

Also liegt hier wie bei Fe eine unterbrochene isodimorphe Reihe vor.

Mangandoppelsulfat. Mit $MnSO_4$ mischt sich $CdSO_4$ gut.[630]) Das Doppelsalz enthält $4H_2O$ und ist mit 10 Proz. Cd-Salz stabil, mit 70 Proz. Cd-Salz wandelt es sich allmählich um. Die großen Kristalle sind isomorph mit $MnSO_4 \cdot 4H_2O$.

Gemischte Cadmiumsulfite. Aus ammoniakalischer Lösung von

$CdCl_2$ fällt ein SO_2-Strom rhombische Prismen von $(NH_4)_2Cd(SO_3)_2$, die in H_2O praktisch unlöslich sind.[631])

Über ein $Na_2Cd_3(SO_3)_4$ berichtet Berglund.[632])

Gemischte Cadmiumthiosulfate. Cadmiumdoppelthiosulfate mit Alkali- und Erdalkalimetallen sind ziemlich reichlich bekannt, jedoch kann infolge Fehlens physikochemischer Untersuchungen zurzeit nur eine Beschreibung der Darstellung und Eigenschaften der festen Salze gegeben werden. Die Molarverhältnisse variieren erheblich, über den Wassergehalt gehen die Angaben zum Teil auseinander. Die Löslichkeiten erreichen meist erhebliche Werte, so daß die Salze nur aus konzentrierten Lösungen kristallisieren.

Kaliumverbindungen sind zwei beschrieben.[633]) Bei geringem Überschusse des $K_2S_2O_3$ in konzentrierter Lösung (bis $K_2 : Cd = 4 : 1$) entsteht aus diesem Salze und Cd-Acetat $K_{10}Cd_3(S_2O_3)_8$, wenn jedoch $K_2 : Cd > 6 : 1$, so erhält man bei Fällung durch Alkohol $K_6Cd(S_2O_3)_4 \cdot 2H_2O$ ein farbloses beständiges Salz, das über H_2SO_4 im Vakuum $1H_2O$ verliert.

Natrium. Jochum[634]) erhielt aus konzentrierter Lösung durch Fällen mit Alkohol $Na_6Cd(S_2O_3)_4 \cdot 16H_2O$ in gelben, nicht hygroskopischen, über H_2SO_4 im Vakuum alles H_2O verlierenden Kristallen. Diese Formel fand von anderer Seite[633]) Bestätigung, doch ergab sich bei einer dritten Untersuchung[635]) der Wassergehalt nur zu $9H_2O$ und der Verlust über H_2SO_4 nur zu $4H_2O$, hier war zur Darstellung $Cd(NO_3)_2$ benutzt worden.

Ein zweites Salz, $Na_6Cd(S_2O_3)_4 \cdot 3H_2O$, fällt aus, wenn Na nicht, wie oben, im Überschusse angewandt wird.[633]) Es ist gleichfalls gelb und verliert über H_2SO_4 nur $1H_2O$.

Endlich haben Vortmann und Padberg noch je nach den Mischungsverhältnissen $Na_2Cd_3(S_2O_3)_4 \cdot 9H_2O$ und $Na_2Cd_2(S_2O_3)_3 \cdot 7H_2O$, beide in gelbweißen Nadeln, erhalten. Die folgenden Salze sind sämtlich von Fock und Klüß angegeben.

Bis zum Verhältnisse $Cd : (NH_4)_2 = 1 : 7$ bildeten sich weiße Kristalle von $(NH_4)_6Cd(S_2O_3)_4 \cdot 3H_2O$, die über H_2SO_4 wasserfrei wurden. $(NH_4)_6Cd(S_2O_3)_4xH_2O$ konnte nur einmal erhalten werden, endlich fiel das Anhydrid $(NH_4)_2Cd(S_2O_3)_2$ bei Alkoholgegenwart aus.

Auch mit Ba und Sr bildeten sich Doppelsalze. $Cd : Ba = 1 : 2$ gab gelbes $Ba_2Cd(S_2O_3)_3 \cdot 8H_2O$, wenn die Lösung in der Hitze verarbeitet wurde, in der Kälte durch Fällen mit Alkohol schwerlösliches gelbes $Ba_3Cd(S_2O_3)_4 \cdot 8H_2O$. Endlich gab $Sr : Cd = 4 : 1$ ein Öl, das über H_2SO_4 zu dicken Kristallen von $Sr_3Cd(S_2O_3)_4 \cdot 10H_2O$ erstarrte, die über H_2O leicht 5, später noch $2H_2O$ abgaben.

Die folgenden kristallometrischen Daten sind von denselben Autoren bestimmt worden.

	System	a:b:c	$\measuredangle\beta$	α	γ
$K_{10}Cd_3(S_2O_3)_8$	monoklin	1,3203 : 1 : 0,95646	87°34′		
$K_6Cd(S_2O_3)_4 \cdot 2H_2O$	monoklin	1,5103 : 1 : 0,9631	79°21′		
$Na_6Cd(S_2O_3)_4 \cdot 16H_2O$	monoklin	1,136 : 1 : 0,3492	76°45′		
$Na_6Cd(S_2O_3)_4 \cdot 3H_2O$	triklin	—	—		
$(NH_4)_6Cd(S_2O_3)_4 \cdot 3H_2O$	monoklin	0,9760 : 1 : 1,0026	83°45′		
$(NH_4)_6Cd(S_2O_3)_4xH_2O$	rhombisch	0,4317 : 1 : 0,4187	—		
$(NH_4)_2Cd(S_2O_3)_2$	monoklin	0,8216 : 1 : 1,5560	82°15′		
$Ba_2Cd(S_2O_3)_3 \cdot 8H_2O$	triklin	0,9871 : 1 : 0,8595	91°37′	80°15′	57°50′
$Ba_3Cd(S2O_3)_4 \cdot 8H_2O$	triklin	0,6997 : 1 : 0,6441	91°18′	94°18′	79°11′

Cadmiumdoppelselenate. $K_2Cd(SeO_4)_2 2H_2O$ bildet große luftbeständige trikline Kristalle vom Achsenverhältnisse a:b:c = 0,7239:1:0,4614, die mit den Alkalidoppelsulfaten des Mn und Fe isomorph sind und sich „unzersetzt" in H_2O lösen.[636])

$(NH_4)_2Cd(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ist monoklin mit dem Achsenverhältnisse a:b:c = 0,7388:1:0,5001 und dem spez. Gewichte 2,307.[637])

$(NH_4)_2Cd(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$ kristallisiert triklin mit dem Achsenverhältnisse a:b:c = 0,7277:1:0,4418 (Wyrouboff[636])).

Ein mit den einfachen Doppelsalzen isomorphes Salz $K_2CdSO_4SeO_4 \cdot 6H_2O$ beschreibt von Gerichten.[638])

Kaliumcadmiumnitrit. Es sind eine Reihe von Doppelnitriten bekannt. $K_2Cd(NO_2)_4$ wurde von v. Lang[639]), Hampe[640]), Topsoë[641]), Laubenheimer[642]), Kohlschütter[644]) erhalten. Es bildet gelbe, rhombische Prismen von a:b:c = 0,5369:1:1,9237 (Topsoë[641]), Fock[643])). In H_2O löst es sich leicht, in Alkohol fast gar nicht.[639])

Weiterhin existiert ein Salz $KCd(NO_2)_3$ [640]) von regulärer Kristallform[643]), das aus der H_2O-Lösung des erstgenannten durch Alkohol gefällt wird.[644])

$K_4Cd(NO_2)_6$ beschreibt v. Lang[639]) als gelbe Tafeln von größerer Löslichkeit in H_2O als $K_2Cd(NO_2)_4$ und alkalischer Reaktion. Fock[643]) konnte aber dieses Salz nicht wieder erhalten.

Über die Gleichgewichtsverhältnisse dieser interessanten Salze in Lösung weiß man so gut wie gar nichts. Es scheint nur, daß die Komplexkonstante des $KCd(NO_2)_3$ die des $K_2Cd(NO_2)_4$ übertrifft, da das letztgenannte erst aus konzentrierter Lösung erhalten werden kann.[643])

Bezüglich des Komplexzustandes läßt sich, in Anbetracht des sonstigen chemischen Charakters des NO_2-Ions, nur die Vermutung aufstellen, daß die Stoffe den schwach- oder halbkomplexen Salzen zuzurechnen sind.

Cadmiumdoppelphosphate usw. Das Ammonorthosalz ist $2NH_4CdPO_4 3H_2O$; es löst sich leicht in Säuren und NH_4OH, dagegen sehr wenig in Wasser.[643a]) Ein Ammondimetaphosphat, $(NH_4)_2Cd(P_2O_6)_2$, beschreibt Fleitmann.[643b]) Das Kaliumorthosalz, $KCdPO_4$, verhält sich gegen H_2O und Säuren wie das Ammonsalz[643c]), ebenso das Pyrosalz, $K_2CdP_2O_7$, und die analog konstituierten Natriumsalze.[643a])

Cadmiumdoppelarsenate. Mischsalze sind durch Lefèvre[645]) erhalten worden, $KCdAsO_4$ ist isomorph dem entsprechenden Zn-Salze und entsteht, wenn CdO mit $KAsO_3$ behandelt wird. $NaAsO_3$ gibt $Na_8Cd_2(As_2O_7)_3$, mit mehr CdO entsteht das mit Mn-Salzen isomorphe $Na_4CdAs_2O_8$.

Bariumcadmiumformiat. v. Hauer gab die Formel dieses Salzes zu BaCd $(HCOO)_4$ $3\frac{1}{2}H_2O$ an und Handl[646]) bezeichnete es als rhombisch. Beide Angaben dürften jedoch nicht zutreffen, denn nach Lossen und Voß[647]) lautet die Formel richtiger $BaCd(HCOO)_4 \cdot 2H_2O$ (die H_2O-Gehalte betragen 7,77 resp. 7,92 %, es handelt sich also um sehr geringfügige Differenzen), und Brio[648]) fand die Kristallform monoklin mit a:b:c = 0,8983:1:0,5400 und $\sphericalangle \beta = 90^0\ 28'$.

Das spez. Gewicht bei $20,3^0$ beträgt 2,743.[649])

Cadmiumdoppeloxalate. Wenn CdC_2O_4 in gesättigter $K_2C_2O_4$-Lösung bis zur Sättigung gelöst wird, so resultieren kleine Quadratoktaeder von $K_2Cd(C_2O_4)_2 2H_2O$.[650]) Das Salz wird bei 100^0 wasserfrei. Analog wurde $Na_2Cd(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ erhalten.[650]) Das entsprechende Ammonsalz[651])

enthält $8 H_2O$ und hat Bedeutung für die elektrolytische Abscheidung von Cd gewonnen.[652]) Auch höher komplexe Ammondoppelsalze mit 12 und 32 NH_4 sind angegeben[650]), jedoch kann ihre chemische Individualität nicht als festgestellt gelten. Die Komplexität ist nicht stark genug, um die Fällung von CdS mit H_2S zu verhindern.[653])

Rosenheim und Davidsohn[657]) haben an Doppelverbindungen des Cadmiumthioglykolats hochgradige Komplexität insofern konstatiert, als die Cd-Reaktionen mit Ausnahme der Sulfidfällung versagten.

Basische oder Oxysalze. Es dürfte kaum ein Kapitel in der Beschreibung eines Schwermetalls geben, das mit soviel zweifelhaften und wertlosen Angaben belastet wäre wie das der basischen Salze. Wo nur irgendein Gemisch von Oxyd mit einem anderen Niederschlage vorlag, da wurde dieses wenigstens von einem Autor für ein neues Salz erklärt, und da man gewöhnlich auf den Analysenfehler nicht achtete, so konnte selbst bei gleicher Arbeitsweise eine Nachprüfung ein anderes Individuum zutage fördern. Man hat Beispiele, daß ein Autor ein kompliziertes Hydrat mit 35 H_2O entdeckte und der nächste nur 34 fand, während dieser Unterschied im ganzen vielleicht 1—2 pro Mille des Molargewichts betrug. Nun liegt gerade im Falle des Cd und Zn die Gefahr des Auftretens solcher Gemische vor, es braucht in dieser Hinsicht nur auf das allbekannte Verhalten des $ZnCO_3$ verwiesen zu werden. In die hier zu gebende Übersicht ist daher eine große Zahl von Literaturangaben, deren Wertlosigkeit klar zutage trat, nicht aufgenommen worden, wiewohl insbesondere bei Cd die Möglichkeit der Existenz komplexer Salze gewiß gegeben ist.

Cadmiumoxychloride. Die verschiedenen hier zu erwähnenden Untersuchungen führen fast ausschließlich auf ein Oxychlorid CdClOH. Langes Erhitzen von $CdCl_2$-Lösung mit Marmor auf 200°[654]), Fällen von konzentriertem $CdCl_2$ durch NH_4OH[655]), Behandeln von Cd mit Überschuß von $CdCl_2$-Lösung[656]) ergaben alle diesen Stoff. Auf dem erstgenannten Wege erhielt man ihn gut kristallisiert in hexagonalen Prismen von starker Doppelbrechung und dem spez. Gewichte $d_{15^\circ} = 4{,}56$. Er löst sich in H_2O schwer, wird aber merklich hydrolisiert. Für sich ist er bei 280° beständig.

Canzoneri[656]) gibt noch ein $Cd_3O_2Cl_2$ an.

Tassilly[654]) fand bei 15°

$$CdCl_2\ aq + [CdO] + H_2O = 2(CdClOH)\ aq + 10200\ cal$$
$$CdCl_2\ aq + [CdO] + [H_2O] = 2(CdClOH)\ aq + 8800\ cal.$$

Cadmiumoxybromid. Auch hier hat man die Formel des Oxychlorids gefunden. Schulten[654]) erhielt wie dieses das Bromid CdBrOH von dem spez. Gewichte $d_{15} = 4{,}87$. Tassilly[658]) bekam dasselbe durch Fällen von $CdBr_2$ mit NH_4OH in der Hitze. Er fand aber auch noch das Hydrat $CdBrOH \cdot H_2O$, als er konzentrierte $CdBr_2$-Lösung mit CdO auf 200° erhitzte. CdBrOH ist ein sehr stabiler Stoff, der durch H_2O nur langsam verändert wird. Diese Langsamkeit dürfte übrigens, wie auch beim Chlorid, wohl auf geringe Löslichkeit oder auch Lösungsgeschwindigkeit zurückzuführen sein, denn Säuren lösen den Stoff schnell und leicht und Alkalien zerstören ihn, man wird also zur Annahme einer besonders großen Komplexstabilität nicht geführt.

Tassilly[659]) fand bei 16°

$$[CdBr_2] + [CdO] + [H_2O] = 2[CdBrOH] + 6290\ cal.$$

Cadmiumoxyjodide. Hier wurde außer dem Hydrate $CdJOH \cdot H_2O$ auch CdJOH konstatiert, von denselben Autoren und auf dieselben Arten gewonnen. Seine Bildungswärme bei 13° beträgt nach Tassilly

$$[CdJ_2] + [CdO] + [H_2O] = 2[CdJOH] - 40100 \text{ cal.}$$

Die Existenz eines Cadmiumoxycyanids von der Zusammensetzung $Cd_3Cy_4O \cdot 5H_2O$ wurde von Joannis[659] behauptet und von Loebe[660] mit der Änderung bestätigt, daß die Formel besser $Cd_3Cy_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ zu schreiben ist, weil das letzte H_2O erst bei sehr hoher Temperatur unter Verlust von HCN entfernt wird. Das Salz bildet sich aus $Cd(OH)_2$ oder $CdCy_2$ durch Einwirkung von wässriger HCN.

Ein anderes Salz, $Cd_4Cy_6(OH)_2 \cdot 15H_2O$, entstand durch Hydrolyse des Sr-Doppelcyanids.[660]

Cadmiumoxysulfat. Ein Salz, $Cd_2SO_4(OH)_2$, ist aus $CdSO_4$ durch Kochen mit 1/3 Äquivalent KOH[661]), aus $CdSO_4$ mit NH_4OH[662]), in triklinen Nadeln durch Erhitzen von $CdSO_4H_2O$ auf 200°—250°[663]) erhalten worden Es löst sich sehr schwer in H_2O.

Cadmiumoxynitrat. Auch hier findet sich die Formel der Oxyhaloide. Durch Kochen von $Cd(NO_3)_2$-Lösung mit $Pb(OH)_2$ oder $Cd(OH)_2$ erhielt Schröder[664]) $CdOHNO_3 \cdot H_2O$ in anscheinend rhombischen Tafeln. Das H_2O geht bei 130° weg.

Zwei andere Salze seien lediglich als Beispiele für die frühere Angabe mitgeteilt, daß sehr viel zweifelhafte Stoffe als Individuen gegolten haben.

Dies sind $Cd_5(NO_3)_4O_3 8H_2O$, erhalten aus $CaCO_3$ und $Cd(NO_3)_2$ bei 350°[665]), und $Cd_6(OH)_{11}NO_3$.[666]) Im letzten Falle beträgt die analytische Genauigkeit ca. 1 Proz., $1H_2O$ ist gleich 2 Proz. des Molargewichts.

Basische Mischsalze des Cd. Den basischen Salzen reihen sich noch einige eigentümliche Verbindungen an, die außer Cd noch ein zweites Metall (Hg oder Cu) enthalten und die vielleicht, rein formal betrachtet, als Additionsprodukte eines Cd-Salzes mit HgO oder CuO angesprochen werden dürfen und darum hier Erwähnung finden sollen.

$Cu_4O_3(OH)_2$ z. B. bildet mit $CdCl_2$ ein graues Kristallpulver von $Cd(CuO)Cl_2 \cdot 6H_2O$[667]), mit $CdSO_4$ blaue Kristalle von $Cd_2(CuO)_3(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ resp. grüne von $Cd_2(CuO)_3(SO_4)_2 \cdot 10H_2O$[668]), mit konzentrierter Lösung von $Cd(NO_3)_2$ dagegen grüne Kristalle von $Cd(CuO)(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$.[669])

HgO bildet mit konzentrierter $CdCl_2$-Lösung $CdClOH \cdot 3H_2O$, mit $CdBr_2$ ebenfalls ein Oxybromid, mit $CdSO_4$ nichts, mit $Cd(NO_3)_2$ aber weiße trikline Kristalle von $Cd(HgO)(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$.[670])

Addition von neutralen Stoffen an Cadmiumsalze. Die ausgesprochene Neigung des Cadmiums zur Bildung komplexer Verbindungen dokumentiert sich augenfällig in der stattlichen Reihe solcher Stoffe, die aus gewöhnlichen Cadmiumsalzen durch Addition verschiedener Nichtelektrolyte entstehen. Es gehören hierher in erster Linie die Ammoniakverbindungen, sowie die der substituierten Ammoniake und anderer Anhydride stickstoffhaltiger Basen, wie Pyridin und seine Abkömmlinge, ferner kann auch der Stickstoff durch analoge Elemente vertreten sein. Was die Molarverhältnisse anbetrifft, so enthält die Mehrzahl 2 Radikale auf 1 Cd, doch sind auch andere Quotienten vorhanden. In Lösung scheinen großenteils komplexe Kationen $(CdX_n)^{\cdot\cdot}$ gebildet zu werden, doch läßt sich zurzeit noch wenig Sicheres über die Gleichgewichtsverhältnisse sagen.

Wichtig erscheint es jedoch zu beachten, daß die addierten Stoffe durchweg zu denjenigen gehören, die fakultativ mehrwertige Elemente wie N, S, O enthalten, also gewissermaßen ungesättigt sind.

1. Ammoniakverbindungen. Cl. Von den NH_3-Verbindungen der Cd-Salze, speziell der Haloide, sind bei weitem am eingehendsten die Chlorderivate untersucht worden. Man hat Salze mit 1, 2, 3, 4, 5, 6 NH_3 auf 1 $CdCl_2$ gefunden, das unter gewöhnlichen Verhältnissen stabilste scheint dasjenige zu sein, welches $2NH_3$ enthält.

$CdNH_3Cl_2$ bildet sich aus $Cd(NH_3)_2Cl_2$ durch Erhitzen und erscheint als ein hygroskopischer Stoff.[671])

$Cd(NH_3)_2Cl_2$ erhielt v. Hauer[672]) aus ammoniakalischer $CdCl_2$-Lösung, später wurde es auf ähnliche Weise durch Einleiten von NH_3 in verdünnte (ca. 0,1 normale[673])) wässrige oder auch in alkoholische[671]) Lösung gewonnen. Es bildete im letzterwähnten Falle ein weißes, mikrokristallines Pulver, das sich in NH_4OH nicht löste. Nach Croft enthält es $^1/_2 H_2O$.

$Cd(NH_3)_3Cl_2 \cdot {}^1/_2 H_2O$ hat André[674]) in großen Oktaedern enthalten, die durch H_2O zersetzt wurden; das Tetrammoniakat $Cd(NH_3)_4Cl_2 \cdot {}^1/_2 H_2O$ beschreibt derselbe Autor als Produkt des zur Darstellung des vorgenannten Salzes beobachteten Verfahrens, wenn die Temperatur etwas geändert war. Dieses Verfahren besteht in der Behandlung von $CdCl_2$ mit NH_4OH-Überschuß und Wiederlösen des Niederschlags.

Aus der Lösung von $CdCl_2$ in 20prozentigem NH_4OH und Einleiten von NH_3 in der Kälte erhielt André $Cd(NH_3)_5Cl_2$.

$Cd(NH_3)_6Cl_2$ ist mehrfach beschrieben worden.

Es fällt aus $CdCl_2$ in NH_4OH durch HCl-Zusatz[675]), entsteht aber auch durch NH_3-Absorption aus festem $CdCl_2$[676]), löst sich schwer in H_2O[675]) und wird durch dieses in CdO verwandelt.[677]) An der Luft geht es, entsprechend seinem Dampfdrucke, in $Cd(NH_3)_2Cl_2$ über.

Die NH_3-Dampfdrucke p in mm Hg betragen[678]) bei t⁰

	t =	20⁰	78⁰	216⁰
$Cd(NH_3)_6Cl_2$	p =	331,0	—	—
$Cd(NH_3)_4Cl_2$		100,5	1002	—
$Cd(NH_3)_2Cl_2$		24,6	—	361,1
$CdNH_3Cl_2$		2,0	—	4,53

Tassilly[677] fand bei 16⁰

$$[CdCl_2] + 2\{NH_3\} = [Cd(NH_3)_2Cl_2] + 37240 \text{ cal.}$$

Br. $Cd(NH_3)_2Br_2$ erhielt Rammelsberg[679]) durch Lösen von $CdBr_2$ in NH_4OH als Kristalle, $Cd(NH_3)_2Br_2$ Croft auf gleichem Wege als reguläre Oktaeder. Das zweite geht mit viel H_2O in CdO über (Croft, Tassilly). $Cd(NH_3)_3Br_2$ erhielt Tassilly aus der Lösung von $CdBr_2$ durch Sättigen mit NH_3.

$Cd(NH_3)_4Br_2$ wurde von Croft und Rammelsberg aus $CdBr_2$ durch NH_3-Absorption erhalten, die Formel steht jedoch nicht fest, und es wird möglicherweise auch eine höhere Stufe erreicht.

Tassilly fand bei 15⁰

$$[CdBr_2] + 2\{NH_3\} = [Cd(NH_3)_2Br_2] + 35170 \text{ cal.}$$

J. Von CdJ_2-Verbindungen finden sich nur zwei in der Literatur. $Cd(NH_3)_2J_2$ erhielt Rammelsberg[680]) aus ammoniakalischer Lösung von CdJ_2 in Kristallen, die von H_2O zerlegt werden, also eine bestimmte Minimalkonzentration von NH_3 in der Lösung für ihren Bestand erfordern. $Cd(NH_3)_6J_2$ erhielten Croft und Rammelsberg auf trocknem Wege durch NH_3-Absorp-

tion. Auch dieses Salz wird von H_2O zerlegt, auch ist es nicht luftbeständig, sondern verliert NH_3.

Daß mindestens eine dieser Verbindungen in wässriger Lösung z. T. vorhanden sein muß, folgt aus nachstehenden Zahlen[681]) über das Teilungsverhältnis von NH_3 zwischen $CHCl_3$ und CdJ_2-Lösung bei 20°. Es bedeutet hier c die Molarität von CdJ_2, g das Gewicht NH_3 pro Volumeinheit in $CHCl_3$, g' dasselbe in H_2O

c	g	g'	$\frac{g'}{g}$
0,1	0,3572	12,688	35,5
0,05	0,2402	7,935	33,0
	0,2906	9,458	32,5
	0,3490	10,979	31,4
	0,4167	12,642	30,3
0	—	—	26,3

Tassilly[673]) fand bei 15°

$$[CdJ_2] + 2\{NH_3\} = [Cd(NH_3)_2J_2] + 29600 \text{ cal.}$$

CN. Aus HCN und ammoniakalischem $CdCy_2$ bilden sich Kristalle von $Cd(NH_3)_2Cy_2$(I), die leicht verwittern.[660])

Ein anderes Salz, das an der Luft keine Veränderung erfährt und große, sehr wenig lösliche Kristalle bildet, hat die Zusammensetzung $Cd_2(NH_3)_3Cy_4 \cdot H_2O$[682]) (II), ein drittes ist $Cd_4(NH_3)_5Cy_8 \cdot 2H_2O$[682]) (III).

Diese Formeln entsprechen nur geringen Analysendifferenzen, nämlich folgenden Prozentgehalten.

	Cd	:	NH_3	:	Cy
I	56,47		17,40		28,55
II	56,46		12,95		26,39
III	57,54		10,87		26,81

Sie sind daher um so mehr mit Vorsicht aufzunehmen, als H_2O ganz und Cy z. T. aus Differenzberechnungen abgeleitet wurden.

CNS. $Cd(NH_3)_2(CNS)_2$ erhielt Meitzendorff[683]) durch Lösen von $Cd(CNS)_2$ in NH_4OH als Kristalle, die von H_2O zersetzt werden. Auf dem umgekehrten Wege, durch Kochen von $Cd(OH)_2$ mit NH_4CNS-Lösung, kam Großmann[684]) zu $CdNH_3(CNS)_2$, war jedoch NH_3-Überschuß vorhanden, so erhielt er das erstgenannte Salz. $CdNH_3(CNS)_2$ kristallisiert monoklin und unterliegt ebenfalls der Hydrolyse in hohem Grade.

BrO_3 . JO_3. Ein Salz von anscheinend der Zusammensetzung $Cd(NH_3)_3 \cdot (BrO_3)_2$ erhielt Rammelsberg[685]) aus $Cd(BrO_3)_2$ und NH_4OH durch Konzentrieren ohne Erwärmen. Verdünnen oder Kochen produziert $Cd(OH)_2$.

$Cd(JO_3)_2 \cdot H_2O$ geht in NH_3-Atmosphäre in $Cd(NH_3)_4(JO_3)_2$ über.[686]) Löst man es dagegen in NH_4OH, so resultieren farblose, luftbeständige Kristalle von $Cd(NH_3)_2(JO_3)_2 \cdot H_2O$.

OH. Cadmiumammoniakhydroxyd. Daß CdO sich in NH_4OH löst, stellte bereits Stromeyer[687]) fest. Man hat die Ursache in der Bildung eines komplexen Kations zu suchen, denn während beim Zink die Existenz von Alkalizinkaten anzunehmen gestattet, daß in NH_4OH-Lösung ein wenn auch recht geringer Bruchteil als ZnO_2''-Ion vorhanden sei, fällt für $Cd(OH)_2$ dieser Grund wegen der äußerst geringfügigen Löslichkeit in fixen Alkalien fort und man hat also praktisch keine komplexen Cd-Anionen in der Lösung.

Die Formel des Komplexions dürfte ziemlich wahrscheinlich $Cd(NH_3)_4$-

lauten, denn aus Messungen der elektromotorischen Kräfte von Konzentrationsketten schließen Bonsdorff[688]) und Euler[689]) auf diese Konstitution.

Die Komplexkonstante beträgt[689])

$$\frac{[Cd^{\cdot\cdot}]\cdot[NH_3]_4}{[Cd(NH_3)_4^{\cdot\cdot}]}=10^{-7}.$$

Leitfähigkeitsmessungen führen zu dem Schlusse[688]), daß dieser Komplex ein stärkeres Kation vorstellt als $Zn(NH_3)_3^{\cdot\cdot}$ (resp. $Zn(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$, vgl. dieses). Denn die spez. Leitfähigkeit bei 18° für NH_3 von der Konzentration c Mol/Liter wurde zu l_1 gefunden, die derselben Lösung mit Zusatz von stets 0,01 Äquivalent $^1/_2Ba(OH)_2$ zu l_2, l_3 entspricht den NH_3-Lösungen mit Zusatz von je $0{,}01 \cdot {}^1/_2\ Cd(OH)_2$.

c	$l_1 \cdot 10^4$	$l_2 \cdot 10^4$	$l_3 \cdot 10^4$
0,5	7,0	22,1	—
1	9,0	22,3	18,0
2	10,6	23,5	22,5
3	10,9	23,4	22,9
4	10,7	22,2	22,3
7	8,2	17,6	18,4
10	5,4	13,5	14,6

Ausführlicher sind folgende Tabellen Bonsdorffs (c_1 = Mol NH_3, c_2 Mol $^1/_2\ Cd(OH)_2$ pro Liter)

c_1	c_2	$l_2 \cdot 10^4$
5	0,04385	62,3
5	0,02195	35,5
5	0,01095	21,5
5	0,00548	15,0
5	0,00274	12,0
5	0	10,1

c_1	c_2	$l_1 \cdot 10^4$	$l_2 \cdot 10^4$
5	0,04385	10,1	62,3
2,5	0,02185	10,9	38,1
1,25	0,01095	9,5	22,5
0,63	0,00548	7,4	13,5
0,31	0,00247	5,6	7,8

c_1	c_1 =	0	0,0104	0,0208	0,0312	0,0416
0,93	l =	—	17,7*)	—	—	—
1		8,9	—	—	—	—
1,31		—	—	29,7*)	—	—
1,5		9,9	21,5	—	—	—
1,8		—	—	34,9	—	—
2		10,6	22,5	—	—	—
2,5		10,9	22,8	35,5	—	—
3		10,9	22,9	35,5	48,0	—
3,6		—	—	—	—	60,0
4		10,8	22,3	34,9	47,2	59,5
5		10,1	21,0	33,2	45,5	57,5
7		8,1	18,4	33,0	41,2	52,4
10		5,4	14,6	25,2	34,8	43,5

*) $Cd(OH)_2$ ausgefallen.

Die Löslichkeit von $Cd(OH)_2$ in NH_4OH variiert mit dem Präparate. Euler[690]) fand für $Cd(OH)_2$, welches n Proz. H_2O enthielt, bei t^0 eine Löslichkeit von c_1 Mol pro Liter bei einer NH_4OH-Konzentration von c_2.

t	16⁰—17⁰		21⁰		
n	76	76	50	50	41
c_1	0,008	0,003	0,0023	0,0006	0,0022
c_2	0,87	0,47	0,51	0,26	0,51

Bei 25⁰ lösen sich nach Bonsdorff[688]) a Mol $^1/_2 Cd(OH)_2$ in 1 Liter c-normalem NH_3

c	a
0,5	0,00374
1	0,00966
1,8	0,02075
4,6	0,07670

SO_4. H. Rose[691]) fand, daß 1 $CdSO_4$ 6 Ammoniak absorbiert, G. Müller[692]) löste $CdSO_4$ in NH_4OH und erhielt daraus $Cd(NH_3)_4SO_4 \cdot {}^5/_2 H_2O$, während nach André[696]) sowie Malaguti und Sarzeau[693]) $Cd(NH_3)_4SO_4 \cdot 4\,H_2O$ zu schreiben ist. Isambert[694]) maß folgende Dampfdrucke p des Salzes $Cd(NH_3)_6SO_4$ in mm Hg bei t^0

t^0	p
48,5	368
51,5	439
100	1365

Bei 100⁰ bildete sich $Cd(NH_3)_2SO_4$.

Man hat also vermutlich 3 Salze anzunehmen.

$CdSO_4$ erniedrigt noch in 0,01 molarer Lösung den Partialdruck des des NH_3 über seiner Lösung stark.[695])

NO_3. André[696]) löste $Cd(NO_3)_2$ in 20prozentigem NH_4OH bis zur Sättigung und erhielt daraus $Cd(NH_3)_6(NO_3)_2 \cdot H_2O$, das beim Erhitzen sein H_2O verlor; leitete er durch jene Lösung NH_3, so fiel $Cd(NH_3)_6(NO_3)_2$. Beide Salze sind nicht luftbeständig. Nach Konowalow[682]) folgt aus der Messung des NH_3-Partialdruckes über $Cd(NO_3)_2$-Lösung, daß 1 Cd $4 NH_3$ addiert.

NO_2. Durch Reduzieren von NH_4NO_3-Lösung mit Cd erhielt Morin[697]) rhomboidale Prismen der Zusammensetzung $Cd(NH_4)_2(NO_2)_2OH$ oder $Cd(NH_3)_2(NO_2)_2O \cdot H_2O$.

SO_3, S_2O_3, SeO_2. $CdSO_3$ in NH_4OH gelöst, gibt Kristalle von $CdNH_3SO_3$.[698]) Auf gleiche Weise ergab sich mit CdS_2O_3 ein Salz, dessen Zusammensetzung seiner Unbeständigkeit wegen nicht sicher angegeben werden kann, es scheint $Cd(NH_3)_4S_2O_3$ zu sein.[699]) Butzureano[700]) erhielt rhombische Kristalle von $CdNH_3SeO_2$, die bei 100⁰ nicht verändert werden und auch gegen H_2O indifferent sind.

C_2O_4. Ebenso wurde $Cd(NH_3)_2C_2O_4 \cdot 4H_2O$ erhalten, ein gleichfalls nicht luftbeständiges Salz.[701])

2. Pyridin etc. Die nachgenannten Verbindungen müssen als wahrscheinlich auch in Lösung vorhanden angesehen werden, besonders wenn, wie z. B. Pyridin, der addierte Stoff selbst das Medium bildet. Das Molargewicht der

Salze scheint sich dabei nur wenig von dem normalen zu unterscheiden.[705]) Die Komplexkonstanten sind klein, denn wo man geprüft hat, zeigten sich die Reaktionen der Komponenten.

Von Verbindungen des $CdCl_2$ mit Pyridin ist bekannt: $Cd(Py)_2Cl_2$ [702]) [704]) als ein in H_2O schwer löslicher Stoff, der 1 Py bei 150° leicht, das zweite viel schwerer verliert.

$Cd(Py)_6Br_2$ hat man als kleine weiße Kristalle erhalten, die sich ebenfalls in H_2O schwer lösen.[703])

Von Jodderivaten sind bekannt $Cd(Py)_2J_2$ [702]) und das nicht luftbeständige $Cd(Py)_6J_2$.[704])

Auch Piperidin und Chinolin sind mit Cd-Salzen kombiniert worden. Es ist beschrieben $Cd(Pip)_2Cl_2$ [705]), $CdPipCl_2$ [704]), $Cd(Pip)_3Br_2$ [704]) [705]), $Cd(Pip)_2Br_2$ [705]), $CdPip\text{-}Br_2$ [704]), $Cd(Pip)_2J_2$ [704]) [705]), $Cd(Pip)_3J_2$ [704]), $Cd(Chin)Cl_2$ [703]), $Cd(Chin)Br_2$.[703])

Im übrigen seien von den ungemein zahlreichen Stoffen dieser Klasse nur folgende erwähnt, die alle 2 Radikale enthalten.[706])

Addiert werden Anilin, Nikotin, Cinchonin[707]), Cinchonamin[708]), Phenylhydrazin[709]), Toluidin[710]), Äthylsulfid[705]), Hydroxylamin.[711]) Eine sehr umfangreiche Untersuchung rührt von Tombeck[712]) her, der mit folgenden Stoffen Verbindungen erhielt:

m-Xylidin, Monoäthylanilin, α-Picolin, α-Lutidin, Toluidin, Anilin.

Tombeck maß auch folgende Dampfdrucke p des addierten Stoffes bei t°, angegeben in mm Hg

$Cd(C_6H_5NH_2)_2J_2$		$Cd(C_6H_5NH_2)_2Br_2$		$Cd(C_5H_5N)_2J_2$	
t°	p	t°	p	t°	p
20	20	19	15,0	5	2,5
45	55	31	32,5	23	20,0
53	70	42	55,0	33	37,5
63	95	56	117,5	53	102,5
70	120	67	195,0	61	152,5
81	155	75	275,0	79	327,5
100	222,5	81	355,0	90	507,5
105	235	89	482,5	100	752,5
125	305	93	570,0		
142	385	100	750,0		
155	442,5	103	835,0		
166	510	215	Schm.-P. ca. 6 Atmosph.		
173	555				
177	580				
183	625				
	Schmelzung				
183	565				
184	570				
190	650				
197	735				
202	815				
	Unterkühlte Schmelze				
170	445				
155	335				
132	182,5				

Es handelt sich also um ziemlich hohe Drucke, doch sind die Stoffe bei gewöhnlicher Temperatur stabil.

Siedeerhöhungen in organischen Stoffen bestimmte Werner.[712a]) Es bedeutet E die Konstante für 1 Mol pro kg Lösungsmittel, m das Gewicht des Salzes, L das des Lösungsmittels, M das gefundene Molargewicht.

In Piperidin (E = 2,84).

1. $CdBr_2$ L = 14,64.

m	Δ	M
0,3017	0,209	280,2
0,6014	0,402	290,4
0,984	0,622	307,2
1,386	0,817	329,4

2. CdJ_2 L = 14,00.

m	Δ	M
0,2451	0,145	343,1
0,4554	0,272	339,8
0,796	0,450	359,1
1.370	0,720	386,2
1,783	0,910	397,8

In Pyridin (E = 3,01).

CdJ_2 L = 15,90.

m	Δ	M
0,1257	0,060	395,9
0,2645	0,142	351,4
0,3839	0,220	329,2
0,4558	0,260	330,7
0,5496	0,310	334,5

In Methylsulfid (E = 1,85).

CdJ_2 L = 18,5.

m	Δ	M
0,238	0,072	346
0,592	0,163	372
1,017	0,288	361
1,413	0,418	346

In Äthylsulfid (E = 3,23).

CdJ_2.

m	L	Δ	M
0,3328	19,46	0,155	356
0,8559	"	0,377	376
0,4261	19,98	0,185	372
0,7746	"	0,333	375
1,030	"	0,450	369
1,569	"	0,680	372

In wässriger Lösung zeigten sich folgende Gefrierdepressionen:

$Cd(Triäthylendiamin)_3Cl_2$, M.-Gew. 362,7.

m	L	Δ	i
0,0917	30,1	0,045	2,9
0,1767	„	0,090	3,0
0,2643	„	0,135	3,0
0,0634	33,5	0,030	3,1
0,1373	„	0,065	3,0

$Cd(Triäthylendiamin)_3Br_2$, M.-Gew. 451,3.

m	L	Δ	i
0,1498	29,1	0,065	3,1
0,2441	„	0,105	3,1
0,3660	„	0,158	3,1
0,0982	27,4	0,045	3,1
0,1987	„	0,090	3,0
0,3978	„	0,180	3,0

$Cd(Triäthylendiamin)_3J_2$, M.-Gew. 544,9.

m	L	Δ	i
0,1082	32,0	0,035	3,0
0,1840	„	0,062	3,2
0,2560	„	0,085	3,1
0,0846	30,1	0,030	3,1
0,1407	„	0,050	3,2
0,2099	„	0,075	3,2

Die molare Leitfähigkeit des Jodids (Temperatur? Einheit?) beträgt für v Liter pro Mol

v	μ	v	μ
125	186,8	125	178,9
250	195,2	250	192,2
500	224,9	500	220,9
		1000	224,6
		2000	247,3

Über die Verteilung von Antipyrin zwischen $CHCl_3$ und wässrigem $CdCl_2$ hat de Schuyten[713a]) gearbeitet.

Andere Anionen.

Auch mit $CdSO_4$, $Cd(CH_3COO)_2$, CdS_2O_3, ja sogar mit $Cd(NO_3)_2$ hat man Additionsverbindungen erhalten.

So beschreibt Schjerning[715]) eine Phenylhydroxylverbindung $Cd(C_6H_5\text{-}N_2H_3)_2SO_4 \cdot {}^1/_5H_2O$, deren Lösung das Cd als schwach oder halbkomplex gebunden zeigt, wie durch H_2S Fällung nachgewiesen wird. Tombeck[716]) hat Anilin, Xylidin und Toluidin an das Sulfat und das Nitrat addiert, ebenfalls im Verhältnisse 2:1, Werner[718]) Äthylendiamin an $CdSO_4$ und $Cd(NO_3)_2$ beidemal im Verhältnisse 3:1.

Phenylhydrazin, $Cd(NO_3)_2$ (3:1), mit CdS_2O_3 und $Cd(CH_3COO)_2$ (2:1) zu verbinden, gelang Moitessier[717]), derselbe Autor erhielt[719]) auch das wichtige $Cd_2 \cdot (C_6H_5NH_2)_3 \cdot (C_6H_5N_2H_3)_5 \cdot (NO_3)_4$, welches auf sehr komplizierte Valenzverhältnisse deutet.

Reitzenstein[720]) stellte Pyridinsalze folgender Formeln her: $Cd(Py)_3(CH_3COO)_2$, $Cd(Py)_3(CH_2ClCOO)_2$, $CdPy_x(CCl_3COO)_2$.

Die Potentialdifferenz der Kette $Cd—Cd(NO_3)_2$ 0,1 normal in Pyridin-Normalelektrode hat Kahlenberg[721]) zu 0,225 Volt gefunden, woraus sich für die Halbkette ohne die Normalelektrode ca. 0,225 Volt berechnet, gegen 0,122 für normale H_2O-Lösung.

Daraus würde eine $Cd^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration von ca. $1,2 \cdot 10^{-3}$ oder etwa 1 Proz. der Gesamtkonzentration folgen, also eine gar nicht unbeträchtliche Dissoziation, allerdings unter der sehr unsicheren und unkontrollierten Annahme, daß zwischen der wässrigen und der Pyridin-Lösung keine Potentialdifferenz bestände. Nach den oben zitierten ebullioskopischen Resultaten Werners zeigt CdJ_2 in Pyridin ein zu kleines Molargewicht.

SO_2. Eine Untersuchung der Löslichkeiten von SO_2 in Lösungen von Cd-Salzen unternahm Fox.[714])

Die Löslichkeit von SO_2 in Lösungen von c_1 Mol $^1/_2CdX_2$ pro Liter beträgt l, wenn l_0 der für reines H_2O geltende Wert ist.

I. $t = 25^0$, $l_0 = 32,76$.

$^1/_2CdJ_2$.

c	3	2,5	2	1,5	1	0,5
l	35,77	34,98	34,74	34,16	33,76	33,27
$l_0 - l$	− 3,01	− 2,22	− 1,98	− 1,40	− 1,00	− 0,51
$\frac{l_0 - l}{l_0}$	− 0,0919	− 0,0677	− 0,0605	− 0,0427	− 0,0305	− 0,0156
$\frac{1}{c} \cdot \frac{l_0 - l}{l_0}$	− 0,031	− 0,027	− 0,030	− 0,029	− 0,031	− 0,031

$^1/_2CdBr_2$.

c	3	2,5	2	1,5	1	0,5
l	27,46	28,15	29,27	30,17	31,01	31,91
$l_0 - l$	+ 5,30	+ 4,61	+ 3,49	+ 2,59	+ 1,75	+ 0,85
$\frac{l_0 - l}{l_0}$	+ 0,162	+ 0,141	+ 0,1065	+ 0,0791	+ 0,0535	+ 0,0260
$\frac{1}{c} \cdot \frac{l_0 - l}{l_0}$	+ 0,054	+ 0,056	+ 0,053	+ 0,053	+ 0,054	+ 0,052

$^1/_2CdCl_2$.

c	3	2,5	2	1,5	1	0,5
l	26,06	27,09	28,16	29,46	30,55	31,66
$l_0 - l$	+ 6,70	+ 5,67	+ 4,60	+ 3,30	+ 2,21	+ 1,10
$\frac{l_0 - l}{l_0}$	+ 0,204	+ 0,173	+ 0,1404	+ 0,1007	+ 0,0675	+ 0,0336
$\frac{1}{c} \cdot \frac{l_0 - l}{l_0}$	+ 0,068	+ 0,069	+ 0,070	+ 0,067	+ 0,068	+ 0,067

$^1/_2CdSO_4$.

c	3	2,5	2	1,5	1	0,5
l	23,76	25,14	26,58	28,24	29,71	31,11
$l_0 - l$	+ 9,00	+ 7,62	+ 6,18	+ 4,52	+ 3,05	+ 1,65
$\frac{l_0 - l}{l_0}$	+ 0,2745	+ 0,2325	+ 0,1887	+ 0,1380	+ 0,0931	+ 0,0503
$\frac{1}{c} \cdot \frac{l_0 - l}{l_0}$	+ 0,092	+ 0,093	+ 0,094	+ 0,092	+ 0,093	+ 0,101

II. Dasselbe bei 35° $l_0 = 22{,}43$.

$^1/_2 CdJ_2$.

c	3	2,5	2	1,5	1	0,5
l	24,30	23,99	23,71	23,38	23,06	22,75
l_0-l	−1,87	−1,56	−1,28	−0,95	−0,63	−0,32
$\frac{l_0-l}{l_0}$	−0,0834	−0,0695	−0,0570	−0,0423	−0,0281	−0,0143
$\frac{1}{c}\cdot\frac{l_0-l}{l_0}$	−0,028	−0,028	−0,029	−0,028	−0,028	−0,028

$^1/_2 CdBr_2$.

c	3	2,5	2	1,5	1	0,5
l	19,17	19,70	20,66	20,84	21,46	21,88
l_0-l	+3,26	+2,73	+1,83	+1,62	+0,97	+0,55
$\frac{l_0-l}{l_0}$	+0,1453	+0,1218	+0,0815	+0,0722	+0,0432	+0,0245
$\frac{1}{c}\cdot\frac{l_0-l}{l_0}$	+0,048	+0,049	+0,041	+0,048	+0,043	+0,049

$^1/_2 CdCl_2$.

c	3	2,5	2	1,5	1	0,5
l	18,68	19,23	20,02	20,55	21,23	21,73
l_0-l	+3,75	+3,20	+2,41	+1,88	+1,20	+0,70
$\frac{l_0-l}{l_0}$	+0,1672	+0,1426	+0,1074	+0,0838	+0,0535	+0,0312
$\frac{1}{c}\cdot\frac{l_0-l}{l_0}$	+0,056	+0,057	+0,054	+0,056	+0,052	+0,062

$^1/_2 CdSO_4$.

c	3	2,5	2	1,5	1	0,5
l	16,25	17,41	18,31	19,42	20,43	21,45
l_0-l	+6,18	+5,02	+4,12	+3,01	+2,00	+0,98
$\frac{l_0-l}{l_0}$	+0,2755	+0,2240	+0,1837	+0,134	+0,0893	+0,044
$\frac{1}{c}\cdot\frac{l_0-l}{l_0}$	+0,093	+0,090	+0,092	+0,089	+0,89	+0,087

Die relative äquivalente Löslichkeitsänderung ist also praktisch von c nicht abhängig und, soweit $CdBr_2$, $CdCl_2$ und $CdSO_4$ in Frage kommen, eine Depression, wie bei anderen Salzen, wobei, wie sonst, der Effekt beim Sulfat größer ist als bei den Haloiden. Dagegen erhöht CdJ_2 die Löslichkeit und zwar merkwürdigerweise auch unter Konstanz des Ausdrucks $\frac{1}{c}\cdot\frac{l_0-l}{l_0}$. Diese Erhöhung kann nur auf erhebliche Komplexbildung gedeutet werden, die sich zwischen SO_2 und vielleicht den Ionen J' einstellt.

Die Verbindungswärme der SO_2-Komplexe bei 30° berechnet Fox zu

$^1/_2 CdJ_2$	$^1/_2 CdBr_2$	$^1/_2 CdCl_2$
+156 cal	−506 cal	−713 cal.

Die Lösungen zeigen bei 25° folgende spez. Leitfähigkeiten $\varkappa \cdot 10^4$ für Salz allein (a) und Lösung mit SO_2 gesättigt (b).

c =		3	2,5	2	1,5	1	0,5
$^1/_2 CdJ_2$	a	46,2	41,1	40,1	40	33,6	26,7
	b	80,2	82,2	85,2	86,6	81,2	73,2
$^1/_2 CdBr_2$	a	49,9	44,5	41,9	39,1	38,1	33,0
	b	87,2	88,8	89,8	90,4	87,8	73,6
$^1/_2 CdCl_2$	a	50,1	46,3	42,1	39,8	36,7	31,1
	b	80	81,1	86,8	88,8	86,5	78,8
$^1/_2 CdSO_4$	a	59,8	53,2	52,1	50	40,0	23,2
	b	95,8	91,2	89,1	88	76,0	65,2

Mai 1905.

Literatur.

1) Über das Vorkommen vergl. Jensch, Das Cadmium, Sammlung Ahrens III, Heft 6.
2) Schweigg. Journ. **21**, 297, 1817.
3) Gilb. Ann. **59**, 95, 1818. Die Ansprüche Roloffs auf die Entdeckung wies Hermann als ganz unberechtigt zurück (Gilb. Ann. **66**, 276, 1820).
4) Norman-Lockyer, J.-Ber. 1878, 185.
5) Mylius u. Funk, Ztschr. anorg. Chem. **13**, 151, 1897.
6) Demarçay, C. r. **95**, 184, 1882; auch Schuller, Wied. Ann. **18**, 317, 1883; Kahlbaum, Beibl. **18**, 377, 1894; Krafft u. Bergfeld, Berl. Ber. **38**, 242 ff., 1905.
7) Hardin, Chem. News **75**, 61 u. 77, 1897; auch Kaemmerer, Berl. Ber. **7**, 1724, 1874.
8) Ztschr. f. Krist. **23**, 618, 1893.
9) C.-Bl. 1900, I, 1262.
10) Kahlbaum, Roth und Siedler, Ztschr. anorg. Chem. **29**, 284, 1902.
11) Drud. Ann. **2**, 505, 1900.
12) Ann. chim. phys. [3] **68**, 49, 1863.
13) J.-Ber. 1847/48, 77.
14) Chem. News **6**, 135, 1862.
15) J.-Ber. 1888, 155.
16) J.-Ber. 1890, 269.
17) Ztschr. anorg. Chem. **19**, 208, 1899.
18) C. r. **131**, 384, 1900.
19) Phil. Mag. [5] **29**, 150, 1890.
20) Schweigg. Journ. **22**, 362, 1818.
21) Ref. Schweigg. Ann. **24**, 441, 1818.
22) Pogg. Ann. **107**, 118, 1859.
23) Pogg. Ann. **110**, 26, 1860.
23a) Pogg. Ann. **135**, 621, 1868.
24) Ann. Chim. Phys. [7] **1**, 556, 1896.
25) J.-Ber. 1888, 155.
26) Ztschr. anorg. Chem. **29**, 284, 1902.
27) Berl. Ber. **16**, 2723, 1883.
28) Burton und Marshall, J.-Ber. 1891, 99.
28a) C. Bl. 1901, I, 777.
29) Lieb. Ann. III. Suppl., 289, 1864/65.
30) Pogg. Ann. **141**, 1, 1870.
31) Ref. Pogg. Ann. **52**, 141, 1841.
32) Ref. Beibl. **12**, 326, 1888; vergl. auch L. Lorenz, Wied. Ann. **13**, 422, 581, 1881.
33) Drud. Ann. **1**, 261, 1900.
34) Person, Pogg. Ann. **76**, 426, 1849.
35) Sutherland, Phil. Mag. [5] **46**, 345 1898; Ref. Ztschr. phys. Chem. **27**, 688, 1898.
36) C. r. **68**, 1125, 1869.
37) J.-Ber. 1859, 10.
38) Pogg. Ann. **160**, 504, 1877.
39) Lieb. Ann. **81**, 33, 1851.
40) Matthiessen, Pogg. Ann. **130**, 50, 1866.

41) J.-Ber. 1888, 155.
42) Calvert u. Johnson, C. r. **47**, 1072, 1858.
43) C. r. **22**, 417, 1846.
44) Pogg. Ann. **115**, 391, 1862.
45) Dewar und Fleming, Phil. Mag. [5], **36**, 294, 1893.
46) Streintz, Drud. Ann. **8**, 847, 1902; vergl. auch Vassura, Beibl. **16**, 545, 1892.
47) Ztschr. phys. Chem. **15**, 70, 1894.
48) Drud. Ann. **10**, 647, 1903.
49) Wied. Ann. **61**, 258, 1897.
50) Quincke, Pogg. Ann. **135**, 621, 1868.
51) Deville und Troost, C. r. **49**, 239, 1859.
52) Ztschr. phys. Chem. **3**, 360, 1889.
53) Vergl. Landolt-Börnstein, Tab. 1894.
54) Ztschr. phys. Chem. **32**, 126, 1900.
55) Benoit, C. r. **76**, 342, 1873; Oberbeck und Bergmann, Wied. Ann. **31**, 792, 1887; Mayrhofer, Ztschr. f. Instr.-K. **11**, 50, 1891; Vicentini und Omodei, Att. Acc. Tor. **25**, 30, 1889/90; Nuov. Cim. [3] **27**, 204, 1890. — Vasura, Nuov. Cim. [3] **31**, 25, 1892; H. F. Weber, Berl. Monatsber. 1880, 457; L. Lorenz, Wied. Ann. **13**, 422 und 582, 1881 (z. T. nach Landolt-Börnstein, Tab. 1894).
56) Ztschr. phys. Chem. **32**, 127, 1900.
57) Ztschr. phys. Chem. **9**, 8, 1892.
58) Ztschr. phys. Chem. **14**, 214, 1894.
59) Dissert. Breslau 1904; Ztschr. Elektrochem. **10**, 77, 1904.
60) H. Jahn, Ztschr. phys. Chem. **18**, 399, 1895.
61) Ztschr. phys. Chem. **11**, 501, 1893.
62) Thomsen, Th. U. III, 285, 1883.
63) Berzelius, Pogg. Ann. **1**, 26, 1824. [**9**, 751, 1893.
64) Poulenc, C. r. **116**, 582, 1893; Ann. chim. phys. [7] **2**, 38, 1894; Bull. [3]
65) Carnelley, Tr. Chem. Soc. **33**, 278, 1878.
66) J.-Ber. 1883, 51.
67) A. Jaeger, Ztschr. anorg. Chem. **27**, 34, 1901.
68) Berthelot, Thermochimie II, 719, 1897.
69) E. Petersen, Ztschr. phys. Chem. **4**, 384, 1889.
70) Schweigg. Journ. **22**, 371, 1818.
71) Berthelot, J.-Ber. 1878, 102.
72) Potilitzin, Berl. Ber. **12**, 695 u. 2172, 1879.
73) Thomas, Ann. chim. phys. [7] **13**, 222, 1898.
74) Weber, Ztschr. anorg. Chem. **21**, 344, 1899. Ältere Angaben bei Carnelley, Tr. Chem. Soc. **33**, 278, 1878, und Graetz, Wied. Ann. **40**, 24, 1890.
75) Baxter und Hines, Am. Chem. Journ. **31**, 220; C.-Bl. 1904, I, 1061.
76) Lescoeur, Ann. chim. phys. [7] **2**, 86, 1894. — Viard, C. r. **135**, 242 und
77) Dietz, Ztschr. anorg. Chem. **20**, 253, 1899. [Bull. [3] **27**, 1026, 1902.
78) Wien. Akad. Ber. **13**, 449, 1854.
79) Fock, Ztschr. f. Krist. **19**, 452; J.-Ber. 1891, 562.
80) Nach Mügge, Bömer und Sommerfeldt (C.-Bl. 1899, II, 245) ist $a:b:c = 1{,}1722:1:1{,}1134 \sphericalangle \beta = 84^0\ 16'$. [1898.
81) Worobijeff, Ref. Bull. [3] **16**, 1755, 1896 u. Ztschr. anorg. Chem. **18**, 386,
82) Ztschr. phys. Chem. **14**, 73, 1894.
83) Ann. chim. phys. [7] **2**, 536, 1894.
84) Pickering, Journ. Chem. Soc. **52**, 75, 1887; Ref. Ztschr. phys. Chem. **2**, 857, 1888; vergl. auch Wright und Thompson, Phil. Mag. [5] **17**, 377, 1884.
85) J.-Ber. 1878, 102.
86) Th. U. III, 201 u. 284, 1883.
87) Kremers, Pogg. Ann. **104**, 155, 1858.
88) Ztschr. phys. Chem. **5**, 492, 1890.
89) Wied. Ann. **18**, 190, 1883.
90) Wied. Ann. **18**, 266, 1883.
91) Ztschr. phys. Chem. **5**, 36, 1890. — Ferner Mendelejeff, J.-Ber. 1884, 51. — Nicol, Phil. Mag. [5], **18**, 183, 1884. — Hallwachs [173]) — Valson [172]), — Goldhaber u. Bukschnewski [106]), — Hittorf, Z. ph. Ch. **43**, 239, 1904.

92) Pogg. Ann. **105**, 374, 1858.
93) Thomsen, Th. U. I, 348, 1882. [hoven s. o.
94) Nach Kohlrausch-Holborn, Messungen von Grotrian und Wers-
95) Am. Chem. Journ. **22**, 110, 1899; s. a. Jones u. Ota, ebenda **22**, 5, 1890; Fox Z. ph. Ch. **41**. 458, 1902.
96) Tammann, Ref. Ztschr. phys. Chem. **2**, 45, 1888.
97) H. C. Jones, Ztschr. phys. Chem. **11**, 542, 1893.
98) Jones und Chambers, Am. Chem. Journ. **23**, 89, 1900. — Ältere Bestimmungen von Raoult, Ann. chim. phys. [6] **8**, 335, 1886 und Kistiakowsky, Ztschr. phys. Chem. **6**, 108, 1890, sind hier nicht berücksichtigt.
99) Noyes, Ztschr. phys. Chem. **9**, 620, 1892.
100) Ztschr. phys. Chem. **13**, 632, 1894. — Vergl. auch Braun, Wied. Ann. **17**, 635, 1882. — Czapski, Wied. Ann. **21**, 209, 1884.
101) Phil. Mag. [5] **17**, 377, 1884.
102) Bull. Ac. Cracovie März 1902.
103) l. c.
104) Diss. Breslau 1904; Ztschr. f. Elektr. **10**, 77, 1904. — Vergl. auch Immerwahr, Ztschr. f. Elektr. **7**, 481, 1901.
105) Ref. Ztschr. f. Elektr. **3**, 334, 1896.
106) Messungen von Hittorf, Pogg. Ann. **106**, 547, 1859. — Bein, Wied. Ann. **46**, 59, 1892; Ztschr. phys. Chem. **27**, 51 1898 und **28**, 447, 1899. — Kümmell, Wied. Ann. **64**, 666, 1898. — Ferner Goldhaber und Bukschnewski, Z. phys. Chem. **37**, 698, 1901; Hittorf, Z. ph. Ch. **39**, 629, 1902, **43**, 239, 1904. — Des Coudres, Wied. Ann. **57**, 232, 1896.
107) Gockel, Wied. Ann. **40**, 463, 1890.
108) Wied. Ann. **58**, 33, 1896.
109) C. r. **90**, 917, 1880; ferner Gockel, Wied. Ann. **24**, 634, 1885.
110) Richards, Ztschr. phys. Chem. **24**, 53, 1897.
111) Gockel, Wied. Ann. **50**, 699, 1893.
112) Ztschr. phys. Chem. **8**, 322, 1891.
113) J. Wagner, Ztschr. phys. Chem. **5**, 36, 1890.
114) J. Wagner, Wied. Ann. **18**, 266, 1883.
115) Valson, Ann. chim. phys. [4] **20**, 376, 1870. [239, 1890.
116) Valson, C. r. **74**, 104, 1872. — Ferner Goldstein, Ztschr. phys. Chem. **5**,
117) Phil. Mag. [5] **23**, 1, 1887.
118) Helmreich, Beibl. **28**, 398, 1904.
119) Wied. Ann. **43**, 280, 1891.
120) Ztschr. phys. Chem. **19**, 282, 1896.
121) Tr. Chem. Soc. **67**, 831, 1895.
122) Wied. Ann. **39**, 89, 1890.
123) Wied. Ann. **53**, 561, 1894.
124) Ztschr. phys. Chem. **27**, 455, 1898.
125) Journ. Am. Chem. Soc. **21**, 1, 1899. Über den vielleicht z. T. durch Komplexbildungen erklärbaren Einfluß von $CdCl_2$ auf andere Reaktionen vergl. Ostwald, Ztschr. phys. Chem. **2**, 146, 1888; Schilow, Ztschr. phys. Chem. **27**, 62, 1898; Wagner, Ztschr. phys. Chem. **28**, 45, 1899.
126) Spohr, Ztschr. phys. Chem. **2**, 201, 1888; vgl. auch Long, Journ. Am. Chem. Soc. **18**, Nr. 8, 1896, Z. phys. Chem. **22**, 140, 1897.
127) Ztschr. phys. Chem. **27**, 51, 1898.
128) Arrhenius, Ztschr. phys. Chem. **9**, 493, 1892. [1892.
128a) Lobry de Bruyn, Rec. Trav. Pays-Bas **11**, 112, 1892; Z. phys. Chem. **10**, 784,
128b) Gazz. **33**, I, 58, 1903.
128c) Gazz. **33**, I, 241, 1903.
128d) Atti Acc. Torino **29**, 61 u. 228, 1893.
129) Castoro, Gazz. chim. ital. **28**, II, 408, 1898.
130) A. Naumann, Berl. Ber. **32**, 1000, 1899.
131) Krug und Elroy, J.-Ber. 1892, 155.
132) Lincoln, Journ. phys. Chem. **3**, 461, 1899.
133) Lobry de Bruyn, Ztschr. phys. Chem. **10**, 783, 1892.
134) Wied. Ann. **43**, 280, 1891.

135) Graetz, Wied. Ann. **40**, 463, 1890.
136) Ztschr. anorg. Chem. **25**, 296, 1900.
137) Ztschr. anorg. Chem. **21**, 344, 1899.
137a) Z. anorg. Ch. **38**, 410, 1904.
138) Am. Chem. Journ. **12**, 488, 1890; vergl. auch Auerbach, Ztschr. anorg. Chem. **28**, 42, 1901. — Helfenstein, Ztschr. anorg. Chem. **23**, 294, 1900.
139) Berthémot, Ann. chim. phys. **44**, 387, 1830.
140) Carnelley, Tr. Chem. Soc. **33**, 278, 1878.
141) Weber, Ztschr. anorg. Chem. **21**, 359, 1899.
142) Carnelley und Williams, J.-Ber. 1880, 38.
143) C. und. V. Meyer, Berl. Ber. **12**, 1284, 1879. — Scott, Ref. Beibl. **12**, [411, 1888.
144) Nernst, Ztschr. phys. Chem. **2**, 28, 1888.
145) J. Thomsen, Th. U. III, 284, 1883.
146) Potilitzin, Berl. Ber. **12**, 2172, 1879. — Berthelot, J.-Ber. 1880, 111.
147) Potilitzin, Berl. Ber. **12**, 695, 1879.
148) Thomas, Ann. chim. phys. [7] **13**, 222, 1898.
149) Baxter und Hines, Am. Chem. Journ. **31**, 220; C.-Bl. 1904, I, 1061; vergl. auch Bödeker, J.-Ber. 1860, 17; Knight, Berl. Ber. **16**, 51, 1883.
150) Phil. Mag. [3], **21**, 356, 1842.
151) Pogg. Ann. **55**, 241, 1842.
152) Ann. chim. phys. [7] **2**, 102, 1894.
153) Ztschr. anorg. Chem. **20**, 260, 1399.
154) Dietz, loc. cit.
155) Ann. chim. phys. [7] **2**, 541, 1894.
156) Thomsen, Th. U. III, 201, 1883.
157) Kremers, Pogg. Ann. **104**, 156, 1858.
158) Wershoven, Ztschr. phys. Chem. **5**, 493, 1890.
159) Grotrian, Wied. Ann. **18**, 190, 1883; vgl. auch Goldhaber und Bukschnewski. [106])
160) Pogg. Ann. **108**, 121, 1859.
161) Messungen von Grotrian, Wied. Ann. **18**, 190, 1883, und Wershoven, Ztschr. phys. Chem. **5**, 493, 1890. — Neue Bestimmungen stammen von Cattaneo Atti Acc. Torino **28**, 617, 1892.
162) Am. Chem. Journ. **22**, 110, 1899; vgl. auch Fox, Z. phys. Ch. **41**, 458, 1902.
163) Tammann, Ref. Ztschr. phys. Chem. **2**, 45, 1888.
164) Ztschr. phys. Chem. **11**, 543, 1893.
165) Am. Chem. Journ. **23**, 89, 1900.
166) Gordon, Ztschr. phys. Chem. **23**, 480, 1897.
167) Kümmell, Wied. Ann. **64**, 667, 1898.
168) Goodwin, Ref. Ztschr. f. Elektrochem. **3**, 334, 1896/97.
169) Immerwahr, Ztschr. f. Elektrochem. **7**, 481, 1901.
170) Wied. Ann. **58**, 33, 1896; vergl. auch Gockel, Wied. Ann. **24**, 634, 1885.
171) Ztschr. phys. Chem. **11**, 406, 1893.
172) Ann. chim. phys. [4] **20**, 376, 1870; C. r. **74**, 104, 1872.
173) De Muynck, Wied. Ann. **53**, 561, 1894.
174) Wied. Ann. **43**, 280, 1891.
175) Wied. Ann. **68**, 30, 1899.
176) Wied. Ann. **39**, 93, 1890.
177) Ztschr. phys. Chem. **19**, 282, 1896; vergl. darüber Hallwachs, l. c. [175])
178) Wied. Ann. **43**, 280, 1891.
179) Ztschr. phys. Chem. **34**, 29, 1900.
180) Arrhenius, Ztschr. phys. Chem. **9**, 493, 1892.
181) Cattaneo, Linc. [5] **4**, II, 63, 1895.
182) C. r. **125**, 240, 1897.
183) Wied. Ann. **43**, 280, 1891.
184) Wied. Ann. **40**, 25, 1890.
185) Ztschr. f. Elektrochem. **6**, 214, 1899/1900 und Ztschr. anorg. Chem. **25**, 297, [1900.
186) Weber, Ztschr. anorg. Chem. **21**, 359, 1899.
187) Schweigg. Journ. **22**, 375, 1818.
188) Grailich, Wien. Akad. Ber. **27**, 181, 1857.

189) Fullerton, J.-Ber. 1877, 43.
190) Bödeker, J.-Ber. 1860, 17.
191) Berl. Ber. **16**, 2917, 1883 nach Am. Chem. Journ. **5**, 235, 1883.
192) J.-Ber. 1884, 424.
193) Th. U. III, 285, 1883; vergl. auch Berthelot, J.-Ber. 1878, 102.
194) Carnelley, Tr. Chem. Soc. **33**, 277, 1878.
195) Carnelley und Williams, J.-Ber. 1880, 38.
196) Journ. prakt. Chem. **100**, 507, 1867.
197) Scott, Ref. Ztschr. phys. Chem. **2**, 761, 1888.
198) Ztschr. phys. Chem. **13**, 158, 1894.
199) Thomas, Bull. [3] **15**, 1090, 1896.
200) Berthelot, J.-Ber. 1880, 111.
201) Ztschr. anorg. Chem. **20**, 262, 1899.
202) Étard, Ann. chim. phys. [7] **2**, 545, 1894.
203) Thomsen, Th. U. III, 201, 1883.
204) Ztschr. phys. Chem. **5**, 493, 1890.
205) Wied. Ann. **18**, 190, 1883.
206) Kremers, Pogg. Ann. **104**, 156, 1858.
207) Kremers, Pogg. Ann. **111**, 67, 1860.
208) Messungen von Grotrian und von Wershoven (s. o.). — Die Resultate stimmen nicht sehr gut überein. Ältere Messungen bei Vicentini, Beibl. **9**, 678, 1885; Lenz, Beibl. **7**, 399, 1883; vgl. auch Fox, Z. ph. Ch. **41**, 458, 1902.
209) Ztschr. phys. Chem. **21**, 39, 1896.
210) Tammann, Ref. Ztschr. phys. Chem. **2**, 45, 1888.
211) Moser, Berl. Akad. Ber. 1878, 868 und J.-Ber. 1878, 54.
212) Vergl. Ostwald, Lehrbuch, 2. Aufl., I, 742.
213) Ztschr. phys. Chem. **2**, 496, 1888.
214) Ztschr. phys. Chem. **11**, 544, 1893.
215) Chambers und Frazer, Am. Chem. Journ. **23**, 512, 1900.
215a) Z. phys. Chem. **6**, 460, 1890.
216) Nach Messungen von Hittorf, Pogg. Ann. **106**, 549, 1859; Bein, Wied. Ann. **46**, 58, 1892; Ztschr. phys. Chem. **27**, 51, 1898, **28**, 447, 1899; Lenz, Beibl. **7**, 399, 1883; Kümmell, Wied. Ann. **64**, 667, 1898. — Vergl. ferner Gordon, Ztschr. phys. Chem. **23**, 481, 1897; Laurie, Tr. Chem. Soc. **49**, 700, 1886; Hittorf, Ztschr. phys. Chem. **39**, 629, 1902; **43**, 239, 1903; Redlich und Bukschnewski, Z. phys. Ch. **37**, 673, 1901.
217) Goodwin, Ref. Ztschr. f. Elektrochem. **3**, 334, 1896/97; vergl. auch Immerwahr, ebenda **7**, 481, 1901.
217a) Zeitschr. f. Elektroch. **11**, 222, 1905.
218) Wied. Ann. **58**, 33, 1896; vergl. auch Gockel, Wied. Ann. **24**, 634, 1885; Braun, Wied. Ann. **16**, 579, 1882 und **17**, 631, 1882.
219) Laurie, Tr. Chem. Soc. **49**, 700, 1886.
220) Valson, Ann. chim. phys. [4] **20**, 376, 1870.
221) Valson, C. r. **74**, 104, 1872.
222) Bender, Wied. Ann. **39**, 89, 1890.
223) De Muynck, Wied. Ann. **53**, 561, 1894.
224) Le Blanc und Rohland, Ztschr. phys. Chem. **19**, 282, 1896.
225) Wied. Ann. **43**, 280, 1891.
226) Barbier und Le Roux, C. r. **110**, 458, 1890.
227) Ztschr. phys. Chem. **34**, 29, 1900.
228) Arrhenius, Ztschr. phys. Chem. **9**, 493, 1892.
229) Ref. Beibl. **7**, 399, 1883. Über die Leitfähigkeit in C_2H_5OH vergl. auch Cattaneo, Linc. [5] **4**, II, 63, 1895.
230) Pogg. Ann. **106**, 551 und 554, 1859; Neuerdings hat Carrara die Alkohollösungen studiert. Gazz. **33**, I, 241, 1903.
231) Gazz. chim. ital. **30**, II, 197, 1900.
232) Ztschr. phys. Chem. **21**, 39, 1896.
232a) Am. Ch. Journ. **28**, 329, 1902.
232b) Am. Ch. Journ. **32**, 521, 1904.
233) C. r. **112**, 1224 und 1262, 1891.
234) Dutoit und Aston, C. r. **125**, 240, 1897.

235) Dutoit und Friderich, Bull. [3] **19**, 321, 1898.
236) Journ. phys. Chem. **7**, 254, 1903.
237) Cattaneo, Att. Acc. Linc. [5] **2**, I, 295, 1893.
237a) Berl. Ber. **37**, 4328, 1904. [loc. cit.
238) Jones, Am. Chem. Journ. **27**, 16, 1902; vergl. auch Dutoit und Friderich,
239) Ztschr. phys. Chem. **19**, 282, 1896.
240) Journ. phys. Chem. **4**, 711, 1900.
241) Walden, Ztschr. anorg. Chem. **25**, 215, 1900.
242) Berl. Ber. **32**, 1002, 1899.
243) Ztschr. phys. Chem. **22**, 437, 1897.
244) Ztschr. phys. Chem. **9**, 465, 1892.
245) Wied. Ann. **40**, 25, 1890.
246) Ztschr. f. Elektrochem. **6**, 214, 1899 und Ztschr. anorg. Chem. **25**, 298, 1900 vergl. auch Gockel, Ztschr. phys. Chem. **34**, 529, 1900.
247) Pogg. Ann. **38**, 365, 1836.
248) Lieb. Ann. **145**, 238, 1868.
249) Diss. Berlin 1902.
250) Ann. chim. phys. [5] **26**, 506, 1882.
251) Th. U. III, 473, 1883.
251a) Zeitschr. f. Elektroch. **7**, 863 u. 871, 1901.
252) Schweigg. Journ. **22**, 367, 1818.
253) Nicklès, Ann. chim. phys. [3] **22**, 36, 1848.
254) Strecker, Ref. Ztschr. f. Elektrochem. **5**, 132, 1888.
255) Lorenz, Ztschr. anorg. Chem. **12**, 439, 1896.
256) J.-Ber. 1891, 608.
257) J. Thomsen, Berl. Ber. **16**, 2516, 1883; Th. U. III, 285, 1883.
258) C. r. **101**, nach Landolt-Börnstein, Tabellen. 1894.
259) Ztschr. anorg. Chem. **24**, 126, 1900.
260) Ztschr. f. Elektrochem. **10**, 77, 1904; Diss. Breslau 1904.
261) Bersch, Ztschr. phys. Chem. **8**, 392, 1891.
262) Ztschr. phys. Chem. **35**, 318, 1900 und **36**, 91, 1901; vergl. auch Immerwahr, Ztschr. f. Elektrochem. **7**, 481, 1901.
263) Schweigg. Journ. **22**, 367, 1818.
264) Neumann und Wittich, Chem. Zeitg. **25**, 561, 1901.
265) z. B. Read, Journ. Chem. Soc. **65**, 313, 1894.
266) Schüler, Lieb. Ann. **87**, 43, 1853.
267) Ann. chim. phys. [7] **2**, 39, 1894.
268) Sidot, C. r. **69**, 202, 1869.
269) Sabatier und Senderens, Bull. [3] **13**, 871, 1895.
270) Werther, Journ. prakt. Chem. **55**, 118, 1852; vergl. auch Clarke nach Landolt-Börnstein, Tabellen. 1894.
271) R. Weber, Pogg. Ann. **112**, 624, 1861.
272) W. Müller, Pogg. Ann. **153**, 326, 1873. — Glaser, Ztschr. anorg. Chem. **36**, 1, 1903. — Ditte, C. r. **73**, 110, 1871.
273) Regnault, Ann. chim. phys. **62**, 351, 1836.
274) Winkler, Berl. Ber. **23**, 128, 1890.
275) J.-Ber. 1878, 102.
276) J.-Ber. 1871, 75.
277) Marchand, Pogg. Ann. **38**, 145, 1836.
278) Vogel, J.-Ber. 1855, 390. — Souchay und Lenssen, Lieb. Ann. **103**, 314, 1857.
279) C.-Bl. 1902, II, 564.
280) Am. Chem. Journ. **12**, 488, 1890.
281) Tanatar, Ztschr. anorg. Chem. **27**, 433, 1901.
282) Berl. Ber. **17**, 2252, 1884.
283) Ann. chim. phys. [6] **23**, 429, 1891.
284) Schweigg. Journ. **22**, 372, 1818.
285) J. Richards und Roepper, Ref. Ztschr. f. Elektrochem. **6**, 275, 1899.
286) R. Lorenz, Ztschr. anorg. Chem. **12**, 442, 1896.
287) Spring, Berl. Ber. **16**, 1001, 1883; Ztschr. phys. Chem. **18**, 556, 1895.

288) Geitner, Lieb. Ann. **129**, 350, 1864.
289) Uhl, Berl. Ber. **23**, 2153, 1890.
290) Durocher, C. r. **32**, 823, 1851.
291) Sidot, C. r. **62**, 999, 1866 u. **63**, 188, 1866.
292) Mourlot, C. r. **123**, 56, 1896; Ann. chim. phys. [7] **17**, 535, 1899.
293) Viard, Bull. [3] **29**, 455, 1903.
294) Schüler, Lieb. Ann. **87**, 34, 1853.
295) Schneider, Journ. prakt. Chem. [2] **8**, 38, 1873.
296) R. Lorenz, Berl. Ber. **24**, 1508, 1891.
297) Vergl. Rinne, Ztschr. phys. Chem. **16**, 531, 1895; s. a. Ortloff, Ztschr. phys. Chem. **19**, 208, 1896.
298) Brewster, Pogg. Ann. **58**, 94, 1843.
299) Chem. Zeitg. **11**, 1087 u. 1107, 1887; J.-Ber. 1887, 536.
300) Klobukow, Journ prakt. Chem. [2] **39**, 413, 1889.
301) Buchner, J.-Ber. 1891, 378.
302) Morse und White, Am. Chem. Journ. **11**, 348, 1889.
303) Colson, C. r. **129**, 825, 1899.
304) H. Rose, Pogg. Ann. **110**, 133, 1860.
305) Moyer, Journ. Am. Chem. Soc. **21**, 642, 1889; C.-Bl. 1899, II, 569.
306) Haidlen und Fresenius, Lieb. Ann. **42**, 134, 1842.
307) v. Berg, Ztschr. analyt. Chem. **26**, 23, 1887.
308) Cushman, Am. Chem. Journ. **17**, 379, 1895; Ztschr. analyt. Chem. **34**, 368, 1895.
309) Schürmann, Lieb. Ann. **249**, 327, 1888.
310) Ditte, C. r. **85**, 402, 1877.
311) Donath und Mayrhofer, J.-Ber. 1881, 1191. — R. Fresenius, Ztschr. analyt. Chem. **20**, 236, 1881.
312) Prost, Bull. Ac. Belg. [3] **14**, 312, 1887.
313) Bull. de l'Acad. des sciences de Bruxelles [3] **14**, 312, 1887.
314) Journ. prakt. Chem. [2] **25**, 431, 1882.
315) Th. U. III, 453, 1883.
316) Mailfert, J.-Ber. 1882, 225.
317) Schiff, Lieb. Ann. **115**, 74, 1860.
318) Little, Lieb. Ann. **112**, 211, 1859 und Journ. prakt. Chem. **79**, 254, 1860.
319) Fonzes-Diacon, C. r. **130**, 832, 1900 und **131**, 895, 1900.
320) Lieb. Ann. **116**, 126, 1860.
321) C. r. **84**, 1293, 1877.
322) Ann. chim. phys. [6] **10**, 532, 1887.
323) Margottet, C. r. **84**, 1293, 1877.
324) Ann. chim. phys. [6] **14**, 117, 1888.
325) Pogg. Ann. **54**, 104, 1841.
326) Journ. prakt. Chem. [2] **58**, 294, 1898.
327) Schweigg. Journ. **22**, 372, 1818.
328) Renault, C. r. **76**, 284, 1873.
329) Vigier, J.-Ber. 1861, 117.
330) Oppenheim, Berl. Ber. **5**, 979, 1872.
331) Berl. Ber. **12**, 154, 1879.
332) Spring, Berl. Ber. **16**, 324, 1883.
333) Descamps, C. r. **86**, 1066, 1878.
334) Wächter, Journ. prakt. Chem. **30**, 321, 1843.
335) Meußer, Berl. Ber. **35**, 1420, 1902.
336) Tammann, Ref. Ztschr. phys. Chem. **2**, 46, 1888.
337) Pogg. Ann. **55**, 566, 1838.
338) Topsoë, J.-Ber. 1872, 164.
339) Pogg. Ann. **134**, 516, 1868.
340) Ann. chim. phys. [6] **21**, 166, 1890.
341) Kimmins, Journ. Chem. Soc. **55**, 151, 1889.
342) Schweigg. Journ. **22**, 370, 1818.
343) Pogg. Ann. **24**, 513, 1852.
344) Ztschr. phys. Chem. **16**, 592, 1895.

345) Wien. Akad. Ber. **15**, 24, 1855 und **25**, 135, 1857 und Journ. prakt. Chem. **72**, 372, 1857.
346) Pogg. Ann. **115**, 579, 1862.
347) Vergl. Wied. Ann. **65**, 348, 1898.
348) Ref. Ztschr. phys. Chem. **23**, 557, 1897.
349) Berl. Ber. **30**, 825, 1897.
350) Wied. Ann. **65**, 348, 1898.
351) Berl. Ber. **12**, 911, 1879.
352) J.-Ber. 1861, 15.
353) J.-Ber. 1860, 17.
354) Holsboer, Ztschr. phys. Chem. **39**, 701, 1902.
355) Pogg. Ann. **85**, 304, 1852.
356) Pogg. Ann. **85**, 304, 1852.
357) v. Hauer, Wien. Akad. Ber. **15**, 24, 1855.
358) Wyrouboff, J.-Ber. 1889, 508. — Ferner Mylius und Funk, l. c., Lescoeur (s. u.), Worobieff (s. u.).
359) Ref. Bull. [3] **16**, 1754, 1896 und Ztschr. anorg. Chem. **18**, 387, 1898.
360) Mylius und Funk, l. c.
361) de Schulten, C. r. **107**, 405, 1888.
362) Schröder, Journ. prakt. Chem. [2] **19**, 290, 1879.
363) Uhl, Berl. Ber. **23**, 2153, 1890.
364) Schüler, Lieb. Ann. **87**, 34, 1853.
365) Kraut und Precht, Lieb. Ann. **178**, 129, 1875.
366) Pareau, Wied. Ann. **1**, 42, 1877.
367) Ann. chim. phys. [7] **4**, 221, 1895.
368) l. c.
369) Wied. Ann. **65**, 344, 1898.
370) Drud. Ann. **9**, 1046, 1902.
371) Ann. chim. phys. [7] **2**, 552, 1894.
372) Mylius und Funk, l. c.
373) Holsboer, Ztschr. phys. Chem. **39**, 691, 1902.
374) Man vergleiche dazu v. Steinwehr, Drud. Ann. **9**, 1046, 1902 und v. Stackelberg, Ztschr. phys. Chem. **41**, 96, 1902.
375) Th. U. III, 138 u. 285, 1883. — Ältere Bestimmungen von Favre und Valson s. J.-Ber. 1872.
376) Zeitschr. phys. Ch. **49**, 385, 1904.
377) Vergl. auch Wright und Thompson, Phil. Mag. [5] **17**, 384, 1884.
378) Ztschr. phys. Chem. **5**, 494, 1890.
379) Wied. Ann. **18**, 191, 1883.
380) Barnes und Scott, Journ. phys. Chem. **2**, 543, 1898; vgl. auch Redlich, Z. phys. Ch. **37**, 707, 1901.
381) Wright und Thompson, Phil. Mag. [5] **17**, 388, 1884; vgl. ferner De Muynck [413]), Wagner [406]), Jahn [415]), Mc Gregor, Beibl. **16**, 491, 1892.
382) Kohlrausch und Grüneisen, Berl. Akad. Ber. 1904, 20. Juli; sowie für $m > 1$ Messungen von Grotrian und Wershoven (l. c.). Ältere unsichere Bestimmungen stammen von Vicentini (Att. Acc. Torino **20**, 869, 1885; Ref. Beibl. **9**, 677). Siehe a. A. Noyes, Z. ph. Ch. **6**, 265, 1890.
383) Jones und Caldwell, Am. Chem. Journ. **25**, 376, 1901.
384) Journ. phys. Chem. **5**, 348, 1901.
385) Tammann, Ref. Ztschr. phys. Chem. **2**, 46, 1888.
386) Ztschr. phys. Chem. **2**, 489, 1888.
387) Ztschr. phys. Chem. **2**, 497, 1888.
388) Vgl. Arrhenius, Z. ph. Ch. **1**, 631, 1887.
389) Kahlenberg, Journ. phys. Chem. **5**, 348, 1901.
390) Hausrath, Diss. Göttingen 1901 und Drud. Ann. **9**, 524, 1902.
391) Diesen Schluß hat schon Wershoven (l. c.) gezogen.
392) Carrara und Vespignani, Gazz. chim. ital. **30**, II, 35, 1901.
393) Kümmell, Wied. Ann. **64**, 675, 1898.
394) Gordon, Ztschr. phys. Chem. **23**, 477, 1897. Ältere Angaben von Chassy, Ann. chim. phys. (6) **21**, 241, 1890, sind hier nicht verwertbar.
395) C. L. Weber, Ztschr. phys. Chem. **4**. 187, 1889.
396) Mathieu, Drud. Ann. **9**, 340, 1902.

397) Wright und Thompson, Phil. Mag. [5] **17**, 282, 1884.
398) Ztschr. phys. Chem. **14**, 214, 1894; vergl. auch Le Blanc, Ztschr. phys. Chem. **8**, 322, 1891 und **12**, 345, 1893; Jahn, Ztschr. phys. Chem. **26**, 407, 1898.
399) Diss. Breslau 1904 und Ztschr. f. Elektrochem. **10**, 77, 1904.
400) Wied. Ann. **16**, 575, 1882 und **17**, 629, 1882.
401) Bull. Acad. Cracovie, März 1902.
402) Gockel, Wied. Ann. **40**, 458, 1890.
403) Wied. Ann. **58**, 32, 1896; s. auch **53**, 462, 1894; vgl. auch H. Jahn, Z. phys. Ch. **18**, 399, 1895.
404) C. r. **90**, 917, 1880.
405) Wied. Ann. **50**, 700, 1893.
406) Wied. Ann. **18**, 268, 1883 und Z. phys. Ch. **5**, 31, 1890.
407) Valson, Ann. chim. phys. [4] **20**, 376, 1870.
408) Valson, C. r. **74**, 104, 1872.
409) Journ. prakt. Chem. [2] **31**, 177, 1885.
410) Thomsen, Th. U. I, 343, 1882.
411) Wied. Ann. **64**, 759, 1898.
412) Phil. Mag. [5] **23**, 1, 1887.
413) De Muynck, Wied. Ann. **53**, 561, 1894.
414) Ref. Beibl. **8**, 493, 1884.
415) Wied. Ann. **43**, 280, 1891; vergl. ferner Valson, C. r. **76**, 224, 1873. — Le Blanc und Rohland, Ztschr. phys. Chem. **19**, 282, 1896.
416) Ztschr. phys. Chem. **11**, 753, 1893.
417) C. r. **104**, 506, 1887.
418) Arrhenius, Ztschr. phys. Chem. **9**, 493, 1892.
419) Ztschr. phys. Chem. **19**, 565, 1896.
420) S. Seite 478.
421) Journ. Am. Chem. Soc. **23**, 896, 1901.
422) Gordon, Henderson und Harrington, Ztschr. phys. Chem. **27**, 426, 1898.
423) Man vergleiche bezüglich technischer Einzelheiten und anderer Punkte, die im folgenden übergangen sind, die Monographie von W. Jaeger, Die Normalelemente. Halle 1902 (Knapp). Neu publiziert seitdem: Barnes und Lucas, Journ. Phys. Ch. **8**, 197, 1904; Jaeger, Drud. **14**, 726, 1904.
424) W. Jaeger, Wied. Ann. **65**, 106, 1898; Ztschr. f. Elektrochem. **8**, 485, 1902.
425) Jaeger und Wachsmuth, Elektrotechn. Ztschr. **15**, 507, 1894. — Wied. Ann. **59**, 575, 1896. — Jaeger und Kahle, Wied. Ann. **65**, 926, 1898. — Jaeger, Drud. Ann. **4**, 123, 1901. — Jaeger und Lindeck, Drud. Ann. **5**, 1, 1901. — Vergl. dagegen Barnes, Journ. phys. Chem. **4**, 339, 1900; ferner Barnes und Lucas [423]).
425a) Z. phys. Ch. **41**, 641, 1903.
426) Phys. Rev. **13**, 1, 1901; Ztschr. phys. Chem. **41**, 121, 1901.
427) Pogg. Ann. **67**, 255, 1846; ferner Muspratt, Phil. Mag. [3] **30**, 414, 1847 und Lieb. Ann. **64**, 242, 1847. — Fordos und Gélis, C. r. **16**, 1072, 1843 und Ann. chim. phys. [3] **8**, 351, 1843. — Röhrig, Journ. prakt. Chem. [2] **37**, 237, 1888.
428) Bull. [3] **7**, 571, 1892.
429) Z. anorg. Ch. **4**, 62, 1893.
430) Vortmann und Padberg, Berl. Ber. **22**, 2638, 1889.
431) Fock und Klüß, Berl. Ber. **23**, 534, 1890; vergl. ferner Heeren, Pogg. Ann. **7**, 183, 1826.
432) Vohl, Lieb. Ann. **96**, 242, 1855. — Orlowsky, J.-Ber. 1883, 1520.
433) Topsoë, J.-Ber. 1872, 163.
434) v. Hauer, Wien. Akad. Ber. **39**, 306, 1860.
435) Topsoë und Christiansen, Ann. chim. phys. [5] **1**, 1, 1874.
436) Nilson, J.-Ber. 1874, 208.
437) Butzureano, Ann. chim. phys. [6] **18**, 289, 1888.
438) Stromeyer, Schweigg. Journ. **22**, 370, 1818. — Lescoeur, Ann. chim. phys. [7] **7**, 423, 1896. — v. Hauer, Wien. Akad. Ber. **15**, 30, 1855. — Funk, Ztschr. anorg. Chem. **20**, 414, 1899.
439) Laws, J.-Ber. 1877, 43.
440) Tilden, Journ. Chem. Soc. **45**, 266, 1884. — Funk, l. c. — Ordway, J.-Ber. 1859, 115.
441) Ordway, l. c. — Funk, l. c.
442) Funk, l. c.; desgl. die folgenden Zahlenangaben.

443) Lescoeur, l. c.
444) Lescoeur, l. c.; vergl. auch Ditte, Ann. chim. phys. [5] **18**, 341, 1879.
445) Franz, Journ. prakt. Chem. [2] **5**, 293, 1872.
446) Wershoven, Ztschr. phys. Chem. **5**, 493, 1890 und Grotrian, Wied. Ann. **18**, 191, 1883; vgl. auch J. Wagner.[457])
447) Entnommen aus Kohlrausch-Holborn. Messungen von Grotrian, Wied. Ann. **18**, 191, 1883; Wershoven, Ztschr. phys. Chem. **5**, 493, 1890. — Bouty, Ann. chim. phys. [6] **3**, 433, 1884.
448) Vergl. indessen Wershoven, l. c., über den Endwert.
449) Tammann, Ref. Ztschr. phys. Chem. **2**, 45, 1888.
450) Jones, Ztschr. phys. Chem. **11**, 545, 1893; ferner Rüdorff, vergl. Ostwald, Allgem. Chemie, 2. Aufl., I, 742. — Raoult, Ann. chim. phys. [6] **8**, 335, 1886.
451) Labendzinski, Diss. Breslau 1904 und Ztschr. f. Elektrochem. **10**, 77, 1904; vergl. auch B. Neumann, Ztschr. phys. Chem. **14**, 214, 1894.
452) Goodwin, Ref. Ztschr. f. Elektrochem. **3**, 334, 1896.
453) Hagenbach, Wied. Ann. **58**, 33, 1896; ferner Bouty, C. r. **90**, 917, 1880.
454) Le Blanc und Rohland, Ztschr. phys. Chem. **19**, 282, 1896.
455) Wied. Ann. **53**, 561, 1894.
456) Valson, C. r. **74**, 104, 1872.
457) J. Wagner, Wied. Ann. **18**, 265, 1883; Zeitschr. phys. Ch. **5**, 31, 1890.
458) Walker und Aston, Journ. Chem. Soc. **67**, 376, 1895.
459) Thomsen, Th. U. I, 351, 1882.
460) Thomsen, Th. U. III, 201 und 285, 1883.
461) Hampe, Lieb. Ann. **125**, 345, 1862; Journ. prakt. Chem. **90**, 376, 1863. — Ferner F. Vogel, Ztschr. anorg. Chem. **35**, 402, 1903. — Lang, Journ. prakt. Chem. **86**, 299, 1862.
462) Schweigg. Journ. **22**, 372, 1818.
463) de Schulten, Bull. soc. chim. [3] **1**, 472, 1889.
464) Lieb. Ann. **65**, 153, 1848.
465) Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die hier benutzten Formeln nicht immer mit den von den Autoren gegebenen übereinstimmen. So schreibt z. B. Schwarzenberg das letztgenannte Salz als Pyrophosphat $Cd_2P_2O_7 . 2H_2O$. Da aber, sofern keine physikalisch-chemischen Untersuchungen vorliegen, die Wahl zwischen den verschiedenen Konstitutionsformeln freisteht, so sind hier im Zweifelsfalle die Formeln gewählt, welche möglichst normalen Verhältnissen entsprechen. Im übrigen gehört die Diskussion dieser Frage in das Kapitel Phosphor.
466) Carnot und Proromant, C. r. **101**, 59, 1885.
467) Schulten, loc. cit.
468) Pogg. Ann. **78**, 358, 1849.
469) Vergl. v. Knorre, Ztschr. anorg. Chem. **24**, 377, 1900.
470) Carnot und Proromant, loc. cit. — Miller und Page, Ztschr. anorg. Chem. **28**, 235, 1901. — Über die Benutzung der Schwerlöslichkeit dieses Salzes zur Cd-Bestimmung vergl. Austin, Ztschr. anorg. Chem. **21**, 218, 1899 und Miller und Page, ebenda **28**, 235, 1901. [1886.
471) Ouvrard, C. r. **106**, 1730, 1888. — Grandeau, Ann. chim. phys. [6] **8**, 193,
472) Wallroth, J.-Ber. 1883, 318.
473) Ztschr. anorg. Chem. **28**, 235, 1901.
474) Immerwahr, Ztschr. f. Elektrochem. **7**, 481, 1901. [**9**, 41, 1827.
475) Rammelsberg, Pogg. Ann. **132**, 488, 1867; vergl. auch H. Rose, Pogg. Ann.
476) Rammelsberg, Journ. prakt. Chem. **100**, 18, 1867.
477) Pogg. Ann. **12**, 91 u. 294, 1828.
478) Drawe, Berl. Ber. **21**, 3401, 1888.
479) Bansa, Ztschr. anorg. Chem. **6**, 146, 1894.
480) Demel, Berl. Ber. **12**, 1279, 1879.
481) Coloriano, C. r. **103**, 273, 1886.
482) de Schulten, Bull. [3] **1**, 472, 1889.
483) Journ. prakt. Chem. **104**, 164, 1868; Berl. Ber. **12**, 1446, 1879.
484) Lefèvre, C. r. **110**, 406, 1890.
485) Stavenhagen, Journ. prakt. Chem. [2] **51**, 22, 1895.
486) Reichard, Berl. Ber. **27**, 1033, 1894.

487) Reichard, Berl. Ber. **31**, 2168, 1898.
488) Senderens, Bull. [3] **21**, 56, 1899.
489) Berl. Ber. **22**, 3043, 1889; J.-Ber. 1889, 427.
490) Vergl. z. B. H. Rose, Pogg. Ann. **85**, 304, 1852. — Lefort, C. r. **27**, 269, 1848. — Kraut, Ztschr. anorg. Chem. **13**, 14, 1897.
491) Pogg. Ann. **85**, 304, 1852.
492) L. Bourgeois, J.-Ber. 1886, 2248. — de Schulten, Bull. [3] **19**, 34, 1898.
493) Ztschr. f. Elektrochem. **7**, 481, 1901.
494) Th. U. III, 285 u. 442, 1883. [1853.
495) Ouvrard, C. r. **130**, 1337, 1900; vergl. auch H. Rose, Pogg. Ann. **88**, 299,
496) Rousseau und Allaire, C. r. **118**, 1256, 1894 und **119**, 72, 1894.
497) Schroeder, Berl. Ber. **14**, 23, 1881. — Howard Breen (Berl. Ber. **12**, 1399, 1879) fand 2,421 bis 2,438 bei 20°.
498) Kannonnikoff, Beibl. **8**, 493, 1884. [J.-Ber. 1859, 325.
499) Haidinger, Wien. Akad. Ber. **16**, 131, 1855; J.-Ber. 1855, 502. — Handl,
500) Berl. Ber. **14**, 1610, 1881.
501) Ztschr. phys. Chem. **30**, 244, 1899.
502) Ztschr. phys. Chem. **27**, 406, 1898.
503) Wied. Ann. **16**, 577, 1882. [1883.
504) Gockel, Wied. Ann. **24**, 634, 1885; vergl. auch Edlund, Wied. Ann. **19**, 297,
505) Marchand, Pogg. Ann. **38**, 144, 1836. — Souchay und Lenssen, Lieb. Ann. **103**, 314, 1857. — Kohlschütter, Berl. Ber. **35**, 484, 1902.
506) Clarke, Berl. Ber. **12**, 1399, 1879.
507) Vergl. z. B. v. Reis, Berl. Ber. **14**, 1175, 1881.
508) Auf hochgradige Komplexbildung darf der Befund von Richards und Harrington (Ztschr. phys. Chem. **27**, 422, 1898) gedeutet werden, daß in HCl (1 Mol/Liter) ein Zusatz von $^1/_{10}$ Mol CdC_2O_4 pro Liter eine Siedepunktsdepression von 0,101° bewirkt.
509) Kohlschütter, Berl. Ber. **35**, 484, 1902.
510) Wyrouboff, Ztschr. f. Krist. **21**, 270, 1893. [**13**, 1081, 1895.
511) Ferrand, C. r. **122**, 887, 1896; Ann. chim. phys. [7] **17**, 423, 1899; Bull. [3]
512) Schulten, Bull. [3] **1**, 475, 1889.
513) Pogg. Ann. **52**, 236, 1841.
514) Tarugi, Gazz. chim. ital. **25**, I, 349, 1895.
515) A. Jaeger, Ztschr. anorg. Chem. **27**, 35, 1901.
516) Poulenc, Ann. chim. phys. [7] **2**, 39, 1894.
517) v. Helmolt, Ztschr. anorg. Chem. **3**, 136, 1893.
518) Berthelot, C. r. **91**, 1024, 1880; Ann. chim. phys. [5] **23**, 87, 1881.
519) Dobrosserdow, J. Russ. Ph. Chem. Ges. [4] **32**, 297, 1900.
520) Ztschr. phys. Chem. **28**, 33, 1899.
520a) Zeitschr. phys. Ch. **5**, 238, 1890.
521) Phil. Mag. [3] **21**, 356, 1842.
522) Wien. Akad. Ber. **15**, 33, 1855.
523) H. Traube, Ztschr. f. Krist. **29**, 603, 1897; Rimbach, Berl. Ber. **30**, 3079, 1897. Weitere ausführliche Studien von Rimbach sind soeb. erschienen Berl. Ber. **38**, 1564, 1905.
524) v. Lang, Ztschr. f. Krist. **35**, 208, 1902; s. a. Schrauf, Pogg. Ann. **112**, 594, 1861.
525) Varet, C. r. **123**, 422, 1896.
526) Jones und Knight, Am. Chem. Journ. **22**, 110, 1899. — Eine ältere Messung liegt vor von Kistiakowski, Ztschr. phys. Chem. **6**, 109, 1890.
527) Jones und Ota, Am. Chem. Journ. **22**, 11, 1899.
528) Lindsay, Am. Chem. Journ. **25**, 64, 1901.
529) Immerwahr, Ztschr. f. Elektrochem. **7**, 481, 1901.
530) Labendzinski, Diss. Breslau 1904; Ztschr. f. Elektrochem. **10**, 77, 1904.
531) Phil. Mag. [3] **21**, 357, 1842.
532) v. Hauer, Wien. Akad. Ber. **15**, 35, 1855.
533) Cushman, Ztschr. anal. Chem. **34**, 368, 1895.
534) Rüdorff, Berl. Ber. **21**, 4 und 3044, 1888.
535) Godeffroy, Berl. Ber. **8**, 9, 1875 und J.-Ber. 1878, 237.
536) Berl. Ber. **35**, 1301, 1902. Soeben sind weitere Studien von Rimbach publiziert worden Berl. Ber. **38**, 1564, 1905.

537) Ztschr. anorg. Chem. **5**, 269, 1894.
538) Berl. Ber. **8**, 9, 1875.
539) Chassevant, Ann. chim. phys. [6] **30**, 39, 1893.
540) Croft, Phil. Mag. [3] **21**, 357, 1842.
541) v. Hauer, Wien. Akad. Ber. **13**, 450, 1854. — Schrauf, Pogg. Ann. **112**. 594, 1861. — Tassilly, Ann. chim. phys. [7] **17**, 108, 1899.
542) H. Traube, Ztschr. f. Krist. **29**, 602, 1897.
543) Ztschr. anorg. Chem. **33**, 149, 1903.
544) Berl. Ber. **30**, 3075, 1897 und **35**, 1298, 1902. Die neuesten Angaben Rimbachs ebenda **38**, 1564, 1905.
545) v. Hauer, Wien. Akad. Ber. **17**, 331, 1855 und Journ. prakt. Chem. **68**, 385, [1856.
546) Grailich, Wien. Akad. Ber. **27**, 3, 1857; J.-Ber. 1858, 182.
547) R. Varet, C. r. **123**, 422, 1896.
548) v. Hauer, vergl. Ca-Salz.
549) Grailich, vergl. Ca-Salz.
550) Knight, Berl. Ber. **11**, 1505, 1878.
551) v. Hauer, Wien. Akad. Ber. **15**, 36 und **17**, 333, 1855 und Journ. prakt. Chem. [**68**, 385, 1856.
552) Knight, Berl. Ber. **11**, 1505, 1878.
553) Rimbach, Berl. Ber. **30**, 3082, 1898.
554) Rüdorff, Berl. Ber. **21**, 4 und 3044, 1888.
555) R. Varet, C. r. **123**, 422, 1896.
556) loc. cit. und Journ. prakt. Chem. **69**, 121, 1856.
557) Wien. Akad. Ber. **27**, 13, 1857.
558) Vergl. $BaCd_2Cl_6 \cdot 5H_2O$.
559) Grailich und v. Lang, loc. cit.
560) Phil. Mag. [3] **21**, 356, 1842.
561) Wien. Akad. Ber. **15**, 38, 1855.
562) Phot. Corresp. Wien. **13**, 83, 1876; vgl. [569]).
563) Jones und Knight, Am. Ch. Journ. **22**, 110, 1899.
564) Immerwahr, Ztschr. f. Elektr. **7**, 481, 1901.
565) J. pr. Chem. **68**, 399, 1856.
566) Phot. Corresp. Wien **13**, 83, 1876; vgl. [569]).
567) Jones und Knight, Am. Ch. Journ. **22**, 110, 1899.
568) Wells und Walden, Ztschr. anorg. Chem. **5**, 269, 1894.
569) Eder, Ztschr. anorg. Chem. **36**, 412, 1903.
570) Z. anorg. Ch. **33**, 149, 1903.
571) Rimbach, Berl. Ber. **38**, 1553, 1905.
572) Vgl. K_2CdBr_4.
573) Berl. Ber. **12**, 1398, 1879.
574) Pogg. Ann. **106**, 525, 1859. — Auch J. pr. Chem. **68**, 399, 1856.
575) Interpoliert und umgerechnet auf rez. Ohm von Kohlrausch und Holborn Jones und Caldwell, Am. Ch. Journ. **25**, 355, 1901, erhalten aus den angegebenen Daten für μ etwas andere, größtenteils um 1 bis 2 Proz. kleinere Werte.
576) Ztschr. phys. Chem. **5**, 493, 1890.
577) loc. cit. Seite 384.
578) Ztschr. f. Elektr. **7**, 481, 1901.
579) Wied. Ann. **18**, 191, 1883.
580) J. pr. Chem. **68**, 399, 1856.
581) Phot. Corresp. Wien **13**, 83, 1876.
582) J. pr. Chem. **68**, 399, 1856.
583) loc. cit.
584) loc. cit.
585) loc. cit.
586) loc. cit.
587) Ambler Harper, Berl. Ber. **2**, 1398, 1869.
588) Jones und Knight, Am. Ch. Journ. **22**, 110, 1899.
589) J. pr. Chem. **68**, 399, 1856.
590) Jones und Caldwell, Am. Ch. Journ. **25**, 356, 1901.
591) Pogg. Ann. **38**, 366, 1836.
592) Loebe, Diss. Berlin 1902.

593) Ztschr. f. Elektrochem. **7**, 874, 1901.
594) Ztschr. phys. Chem. **10**, 618, 1892.
595) Ztschr. f. Elektrochem. **7**, 481, 1901.
596) Berl. Ber. **36**, 3400, 1903.
597) Berl. Ber. **21**, 3044, 1888.
598) Ztschr. anorg. Chem. **23**, 374, 1900.
599) Diss. Berlin 1902.
600) Berl. Ber. **2**, 589, 1869.
601) Großmann, Berl. Ber. **35**, 2665, 1902.
602) Wells, C.-Bl. 1903 II, 715.
603) C. r. **111**, 679, 1890; **112**, 535 und 1312, 1891; Ann. chim. phys. [7] **10**, 17, 1897; Bull. [3] **5**, 10, 1891; **6**, 226, 1891.
604) C. r. **121**, 350, 399, 501, 1895; **123**, 497, 1896; Bull. [3] **13**, 1081, 1898.
605) Ann. chim. phys. [7] **21**, 433, 1900.
606) C. r. **125**, 467, 1897.
607) Cahours, Ann. chim. phys. [3] **62**, 300, 1861.
608) Am. Ch. Journ. **22**, 417. C.-Bl. 1900 I, 281. [**29**, 28 u. 121, 1893.
609) v. Hauer, Wien. Akad. Ber. **15**, 42, 1855. — Perrot, Arch. sc. ph. et. nat.
610) Schiff, Lieb. Ann. **107**, 64, 1858.
611) Wien. Akad. Ber. **54**, II 209, 1866. — Pogg. Ann. **133**, 176, 1868.
612) Wyrouboff, J.-B. 1892, 521.
613) Wyrouboff, Bull. [3] **25**, 128, 1901.
614) v. Hauer, Wien. Akad. Ber. **15**, 42, 1855.
615) Labendzinski, Diss. Breslau 1904. — Zeitschr. f. Elektr. **10**, 77, 1904.
616) Journ. Ch. Soc. **69**, 445, 1896; **71**, 235, 1897. — Ztschr. f. Krist. **21**, 557, 1893 und **27**, 203, 1897. — Ferner Pope, Journ. Chem. Soc. **69**, 1530, 1896. — Perrot, Arch. sc. ph. et nat. [3] **25**, 669, 1891.
617) Wien. Akad. Ber. **15**, 40, 1855.
618) Am. Ch. Journ. **27**, 455, C. Bl. 1902, II, 321.
619) Vgl. Ortloff, Ztschr. phys. Chem. **19**, 218, 1896.
620) Berl. Ber. **21**, 3044, 1888.
621) Jones und Caldwell, Am. Ch. Journ. **25**, 385, 1901.
622) Jones und Caldwell, l. c.
623) André, C. r. **104**, 988, 1887.
624) Tröger und Ewers, C.-Bl. 1898, I, 658.
625) Lieb. Ann. **104**, 325, 1857.
626) Schiff, Lieb. Ann. **107**, 73, 1858.
627) Retgers, Ztschr. phys. Chem. **16**, 592, 1895.
628) Stortenbeker, Ztschr. phys. Chem. **34**, 109, 1900.
629) Ztschr. phys. Chem. **16**, 592, 1895.
630) Mylius und Funk, Berl. Ber. **30**, 832, 1897.
631) Schüler, Lieb. Ann. **87**, 34, 1853.
632) Berl. Ber. **7**, 469, 1874.
633) Fock und Klüß, Berl. Ber. **23**, 1753, 1890.
634) Diss. Berlin 1885.
635) Vortmann und Padberg, Berl. Ber. **22**, 2638, 1889.
636) v. Hauer, J. pr. Chem. **99**, 471, 1866. — Krenner, J.-Ber. 1866, 225. — Wyrouboff, Bull. soc. min. **14**, 233, ref. Ztschr. phys. Chem. **20**, 497, 1896. — J.-Ber.
637) vgl. Ortloff, Ztschr. phys. Chem. **19**, 220, 1896. [1892, 521.
638) Lieb. Ann. **168**, 214, 1873.
639) J. pr. Chem. **86**, 299, 1862.
640) Lieb. Ann. **125**, 344, 1863.
641) Wien. Akad. Ber. **73**, II, 113, 1876.
642) Berl. Ber. **11**, 305, 1878.
643) Ztschr. f. Krist. **17**, 185, 1890.
643a) Comey, Dict. of solubilities.
643b) Pogg. **78**, 347, 1849.
643c) Ouvrard, Ann. chim. phys. [6] **16**, 289, 1889.
644) Kohlschütter, Berl. Ber. **35**, 484, 1902.
645) C. r. **110**, 406, 1890.

646) J.-Ber. 1859, 325.
647) Lieb. Ann. **266**, 49, 1891.
648) Wien. Ak. Ber. **54**, II, 789; Pogg. Ann. **130**, 331, 1866.
649) Howard Breen, Berl. Ber. **12**, 1399, 1879.
650) Souchay und Lenssen, Lieb. Ann. **103**, 314, 1857.
651) Rammelsberg, Pogg. Ann. **95**, 177, 1855.
652) Vgl. z. B. Classen und v. Reis, Berl. Ber. **14**, 1628 und 2782, 1881. — Classen, Berl. Ber. **27**, 2071, 1894. — Classen und Thomälen, Ztschr. f. Elektr. **1**, 282, 1894. — Piloty, Berl. Ber. **27**, 282, 1894. — Eliasberg, Ztschr. f. anal. Chem. **24**, 548, 1885; und Spezialwerke.
653) Schäfer, Dissert. Breslau 1905.
654) de Schulten, C. r. **106**, 1674, 1887. — Tassilly, Ann. chim. phys. [7] **17**, 82, 1896.
655) Habermann, Wien. Mtsh. **4**, 449, 1883.
656) Canzoneri, Gazz. chim. ital. **27**, II, 486 nach Bull. soc. chim. [3] **20**, 382.
657) Z. anorg. Ch. **41**, 231, 1904.
658) loc. cit. und C. r. **124**, 1022, 1897; Bull. [3] **17**, 589, 1897.
659) Ann. chim. phys. [5] **26**, 205, 1882.
660) Loebe, Diss. Berlin 1902.
661) Kühn, J.-Ber. 1847/48, 436.
662) Habermann, Wien. Mtsh. **4**, 448, 1883.
663) Athanasesco, C. r. **103**, 271, 1886.
664) Berl. Ber. **14**, 610, 1881. — S. auch Klinger, Berl. Ber. **16**, 997, 1883.
665) Rousseau und Tite, C. r. **114**, 1185, 1892.
666) Habermann, Wien. Mtsh. **4**, 449, 1883.
667) Mailhe, C. r. **133**, 228, 1901.
668) Mailhe, C. r. **134**, 42, 1902. — Vergl. auch Recoura, C. r. **132**, 1415, 1901.
669) Mailhe, C. r. **134**, 235, 1902.
670) Mailhe, C. r. **132**, 1560, 1901.
671) Kwasnik, J.-Ber. 1891, 562.
672) Wien. Ak. Ber. **15**, 31, 1855.
673) Tassilly, C. r. **124**, 1023, 1897; Ann. chim. phys. [7] **17**, 83, 1899; Bull. [3] **17**, 588, 1897. — Auch von anderen Autoren, z. B. Croft, Rammelsberg, Pogg. Ann. **55**, 242, 1842. — André, vgl. Tassilly.
674) C. r. **104**, 908, 1887. — Die Angaben dieses namentlich bezüglich „basischer" Salze sehr produktiv gewesenen Autors sind nicht über jeden Zweifel erhaben.
675) Schüler, Lieb. Ann. **87**, 34, 1853.
676) Croft, Phil. Mag. [3] **21**, 355, 1842.
677) Tassilly, loc. cit.
678) Kuriloff, ref. Ztschr. anorg. Chem. **15**, 344, 1897. — Vergl. auch Lang und Rigaut, C. r. **129**, 294, 1899.
679) Croft, Rammelsberg, Tassilly vergl. vorstehende Zitate.
680) Pogg. Ann. **48**, 153, 1839. — Vergl. Croft, Tassilly, loc. cit.
681) Dawson und Mc. Crae, Journ. Chem. Soc. **77**, 1246, 1900.
682) J.-Ber. 1899, **1**, 295; C.-Bl. 1900 I, 646.
683) Pogg. Ann. **56**, 81, 1842.
684) Berl. Ber. **35**, 2665, 1902.
685) Pogg. Ann. **55**, 74, 1842.
686) Ditte, Ann. chim. phys. [6] **21**, 166, 1890.
687) Schweigg, **22**, 367, 1818.
688) Berl. Ber. **36**, 2322, 1903; Z. anorg. Ch. **41**, 130, 1904.
689) Berl. Ber. **36**, 3400, 1903.
690) loc. cit. — Vergl. auch W. Herz, Ztschr. anorg. Chem. **24**, 125, 1900.
691) Pogg. Ann. **20**, 152, 1830.
692) Lieb. Ann. **149**, 71, 1869.
693) Ann. chim. phys. (3) **9**, 931, 1843.
694) ref. Berl. Ber. **3**, 246, 1870.
695) Gaus, Ztschr. anorg. Chem. **25**, 236, 1900.
696) C. r. **104**, 989, 1887.
697) C. r. **100**, 1497, 1885.
698) Rammelsberg, Pogg. Ann. **67**, 255, 1846.

699) Rammelsberg, Pogg. Ann. **58**, 298, 1843.
700) Ann. chim. phys. [6] **18**, 189, 1888.
701) Souchay und Lenssen, Lieb. Ann. **103**, 314, 1857.
702) Lang, Berl. Ber. **21**, 1584, 1888.
703) Varet, C. r. **112**, 390, 2891; Bull. [3] **5**, 844, 1891.
704) Varet, C. r. **115**, 465, 1892; **124**, 1156, 1897.
705) Werner, Ztschr. anorg. Chem. **15**, 7, 1897.
706) Eine Zusammenstellung speziell für Pyridin, Chinolin etc. s. bei Reitzenstein, Ztschr. anorg. Chem. **18**, 296, 1898.
707) Williams, J.-Ber. 1855, 551.
708) Boutroux und Genvresse, C. r. **125**, 467, 1897.
709) Ville und Moitessier, C. r. **124**, 1244, 1897; Moitessier, ebenda S. 1530.
710) Lachowicz, Wien. Mtsh. **10**, 897, 1889.
711) Petersen, Ztschr. anorg. Chem. **5**, 7, 1894. — Crismer, Bull. soc. chim. [3], **3**, 116, 1890. — Adams, Amer. Chem. Journ. **28**, 218, 1905. Das Jodid enthält 3 NH_2OH.
712) Ann. chim. phys. [7] **21**, 383, 1900. Dort historische Angaben.
712a) Werner, Z. anorg. Ch. **21**, 201, 1899.
713) Borsbach, Berl. Ber. **23**, 431, 1890.
713a) C.-Bl. 1904 I, 139.
714) Ztschr. phys. Chem. **41**, 458, 1902.
715) Journ. pr. Chem. [2] **47**, 83, 1893.
716) loc. cit. und C. r. **126**, 968, 1898.
717) Ztschr. anorg. Chem. **21**, 225. 1899.
718) C. r. **125**, 184, 611, 1897 und Bull. soc. chim. [3] **21**, 336, 1899.
719) C. r. **128**, 1337, 1899.
720) Ztschr. anorg. Chem. **32**, 312, 1902.
721) Journ. Phys. Chem. **3**, 389, 1899.

Atomgewicht des Cadmiums[1]) Cd = 112,3.

a) Wahl des Atomgewichts.

Das H-Äquivalent des Cadmiums in seinen gewöhnlichen Verbindungen ist eine Zahl von der Größenordnung 56. Im Oxydul Cd_2O besitzt das Cadmium das Äquivalent Cd = 112. Das Cadmiumoxyd wurde stets für CdO gehalten. Das Gmelinsche Äquivalent war Cd = 56.

Wir nehmen das Doppelte des H-Äquivalents des Cadmiums für das Atomgewicht an, denn es befindet sich im Einklang:

1. Mit dem Gesetz von Avogadro. Die Dampfdichte des Cadmiums ist eine Zahl, die mit derjenigen übereinstimmt, die auch das Atomgewicht ausdrückt. Die Molekel ist einatomig, was auch andere phys.-chem. Versuche bestätigt haben. Auch die Dampfdichte des Cadmiumjodids entspricht dem Atomgewicht Cd = 112. Auch mit der van't Hoffschen Ausdehnung des Avogadroschen Gesetzes auf Lösungen steht die Annahme des Cadmiums als zweiwertigen Elements resp. Ions im Einklang.

2. Mit der Regel von Dulong und Petit. Für die Atomwärme des Cadmiums sind zwischen 6,08—6,36 liegende Werte erhalten worden.

3. Mit der Lehre vom Isomorphismus.

4. Mit dem periodischen Gesetz, da die Eigenschaften des Cadmiums und seiner Verbindungen Funktionen des Atomgewichts 112, eines in der II. Gruppe, 7. Reihe (II—7) stehenden Elements sind.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

Obwohl eine große Reihe von Bestimmungen des Atomgewichts — 11 an der Zahl — ausgeführt wurde, so kann nicht einmal die erste Dezimalstelle als ganz sicher bestimmt angesehen werden.

1. Stromeyer[2]) bestimmte 1818 das Atomgewicht des von ihm entdeckten Elements durch Überführen des Metalls in das Oxyd. Verhältnis 100 Cd : 14,352 O, Atomgewicht Cd = 111,49.

2. Hauer[3]) 1857 führte das wasserfreie Sulfat durch Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrome in das Sulfid über. Er führte 9 Versuche aus, wobei 5,8245—8,1956 g $CdSO_4$ eingewogen und 4,0335—5,6736 g CdS erhalten wurde. 100 $CdSO_4$ lieferten 69,209—69,257, im Mittel 69,231 Teile CdS, woraus Cd = 111,94.

3. Dumas[4]) 1859 ermittelte mittels der von ihm bekanntlich (aber unbewußt) unrichtig benutzten Silbertitriermethode die im wasserfreien, im Chlorwasserstoffstrome erhitzten Chlorcadmium enthaltene Chlormenge. (Siehe Mg, Ca, Sr, Ba). In 6 Versuchen wurde 2,369—6,177 g $CdCl_2$ eingewogen

und 2,791—7,260 g Ag verwendet. 100 Teile Silber entsprachen 84,618 bis 85,083 g $CdCl_2$, im Mittel 84,843 Teile, woraus Cd = 112,31 (111,74—112,75).

4. Lenssen[5]) 1860 führte kleine, 0,4017—0,6552 g betragende Mengen wasserfreies Cadmiumoxalat durch Glühen in das Oxyd über und erhielt in 3 Versuchen aus 100 Teilen 63,982—64,053, im Mittel 64,010 Teile CdO, woraus Cd = 112,03.

5. Huntington[6]) führte 1881 in J. P. Cookes Laboratorium eine eingehende Untersuchung aus. Er sublimierte das bei 200° getrocknete Cadmiumbromid im Porzellanrohr und bestimmte A die Menge des zu erhaltenden Bromsilbers, B das Verhältnis zwischen $CdBr_2 : 2Ag$, indem jedoch nur das „Silberende" der Reaktion ermittelt wurde, d. i. es wurde auf die geringe Löslichkeit des Bromsilbers in der über demselben stehenden, sauren Flüssigkeit (Cd und HNO_3 enthaltend) keine Rücksicht genommen. Dies mußte zu einem etwas kleineren Atomgewichtswerte führen. Mit 4 Präparaten wurden beide Bestimmungen gleichzeitig ausgeführt.

A. Ermittelung des Verhältnisses $CdBr_2 : 2AgBr$. 8 Versuche mit 1,5592 bis 3,7679 g $CdBr_2$ und 2,1529—5,2016 g AgBr. 100 Teile AgBr entsprachen 72,405—72,437 Teilen, im Mittel 72,4216 Teilen $CdBr_2$, woraus Cd = 112,23.

B. Ermittelung des Verhältnisses $CdBr_2 : 2Ag$. 8 Versuche mit 1,9225 bis 5,0270 g $CdBr_2$ und 1,5248—3,9874 g Ag. 100 Teile Ag entsprachen 126,051—126,110 Teilen, im Mittel 126,076 Teilen $CdBr_2$, woraus Cd = 112,24.

6. Partridge[7]) 1890 führte die Atomgewichtsbestimmung nach drei Methoden aus. Die Wägungen sind auf das Vakuum reduziert.

A. Analyse des Oxalats, wie bei Lenssen. In 10 Versuchen wurde 1,09898—1,53510 g CdC_2O_4 verwendet und 0,70299—0,98197 g CdO erhalten, oder aus 100 Teilen Oxalat 63,957—63,971 Teile Oxyd, im Mittel 63,964 Teile, woraus Cd = 111,80.

B. Überführung des Sulfats in das Sulfid, wie bei v. Hauer. In 10 Versuchen wurde 1,67190—1,70462 g $CdSO_4$ verwendet und 0,97450 bis 1,17962 g CdS erhalten, oder aus 100 $CdSO_4$: 69,185—69,205, im Mittel 69,199 Teile CdS, woraus Cd = 111,72.

C. Überführung des Cadmiumoxalats in das Sulfid. In 10 Versuchen wurde 1,18743—2,19276 g CdC_2O_4 verwendet und daraus 0,85463—1,57825 g CdS erhalten, oder aus 100 Teilen CdC_2O_4 71,968—71,979, im Mittel 71,973. Daraus Cd = 111,64. Als Mittel der drei Reihen ergibt sich Cd = 111,73.

7. Morse und Jones[8]) 1892, gingen von im Vakuum fraktioniert destilliertem Kadmiummetall aus.

A. Gewogene Mengen Cadmiummetall wurden in Salpetersäure gelöst, eingedampft und durch Glühen des Rückstandes das Oxyd dargestellt, welches sie frei von Oxyden des Stickstoffs fanden. Damit ist aber nicht ausgeschlossen, daß das Oxyd Sauerstoff und Stickstoff okkludiert enthielt, eine von Richards und Roggers erst 1893 publizierte Erfahrung (siehe beim Zink). In 10 Versuchen wurde 1,57000—2,27297 g Cd verwendet und 1,79418 bis 2,59751 g CdO erhalten, oder 100 CdO aus 87,504—87,508 Teilen, im Mittel 87,5066 Teilen Cd. Daraus Cd = 112,06. Die Okklusion von Gasen kann diesen Wert vom wahren Werte um 0,2—0,3 entfernen (siehe weiter unten bei Morse und Arbuckle unter 11).

B. Das Oxalat wurde, wie bei Lenssen, in das Oxyd übergeführt. Das Oxalat ist etwas hygroskopisch. In 5 Versuchen wurde 1,53937—1,77483 g

Oxalat verwendet und 0,98526—1,13582 g Oxyd erhalten, oder 100 Teile CdC_2O_4 gaben 63,996—64,008 Teile CdO, im Mittel 64,003 CdO, woraus Cd = 112,02.

8. Lorimer und Smith[9]) 1892 gingen von reinem, durch Glühen des Carbonats dargestellten Cadmiumoxyd aus, lösten gewogene Mengen derselben im Cyankalium und schlugen aus der Lösung durch Elektrolyse das Metall nieder. Nach dem Auswaschen wurde es bei 100° getrocknet und gewogen. Die Wägungen sind auf den luftleeren Raum reduziert. In 9 Versuchen wurde 0,34767—1,44362 g CdO verwendet und 0,30418—1,26329 g Cd erhalten. Das Atomgewicht schwankt zwischen 111,908—112,182 und beträgt im Mittel 112,055.

9. Bucher[10]) publizierte 1895 eine eingehende Untersuchung über das Atomgewicht des Cadmiums. Er arbeitete nach verschiedenen Methoden und studierte dieselben auf ihre Anwendbarkeit, behauptet aber nicht, einen definitiven Wert für das Atomgewicht erhalten zu haben. Er geht vom im Vakuum neunmal destillierten Cadmiummetall aus und bereitete aus demselben die verwendeten Verbindungen. Die Wägungen verstehen sich im Vakuum.

A. Das bei 150° getrocknete Oxalat wurde unter Beobachtung verschiedener Vorsichtsmaßregeln in das Oxyd, wie bei Lenssen sowie Morse und Jones, übergeführt. In 8 Versuchen wurde 1,33313—2,01846 g CdC_2O_4 verwendet und 0,85308—1,29210 g CdO erhalten. 100 Teile Oxalat gaben 63,951—64,014 Teile, im Mittel 63,978 Teile Oxyd, woraus Cd = 111,88.

B. Das Oxalat wurde, wie bei Partridge (6) in das Sulfid übergeführt. 4 Versuche mit 2,11643—3,13105 g CdC_2O_4 und 1,52462—2,25582 g CdS, oder 100 Teile Oxalat lieferten 72,037—72,065 Teile im Mittel 72,051 Teile Sulfid, woraus Cd = 112,11.

C. Das wasserfreie Cadmiumchlorid wurde gelöst, mit Silbernitratlösung gefällt und das Chlorsilber gewogen. Wägungen auf das Vakuum reduziert. Es wurden 21 Versuche ausgeführt, wobei 1,10976—4,24276 g $CdCl_2$ verwendet und 1,73547—6,63598 g AgCl erhalten wurde. Das Verhältnis ist 100 AgCl : 63,880—63,949 oder im Mittel 63,916 $CdCl_2$, woraus Cd = 112,38.

D. Das wasserfreie Bromcadmium wurde im Vakuum sublimiert, mit Silberionen gefällt und das Bromsilber gewogen. 5 Versuche, $CdBr_2$ = 3,18030—4,39941 g und AgBr = 4,38831—6,07204 g. Verhältnis 100 AgBr : 72,454—72,480, im Mittel 72,464 $CdBr_2$, woraus Cd = 112,39.

E. Cadmiummetall wurde in das wasserfreie Sulfat übergeführt. 1,15781 g Cd gaben 2,14776 g $CdSO_4$, woraus Cd = 112,36.

F. Das metallische Cadmium wurde, wie bei Morse und Jones, in das Oxyd übergeführt und zwar teils im doppelten Porzellantiegel, teils war der innere Tiegel aus Platin. In 5 Versuchen wurde 0,99785—2.80966 g Cd verwendet und 1,14035—3,21152 g CdO erhalten.

Im Porzellantiegel erhielt Bucher das Verhältnis 100 CdO : 87,508 Cd, woraus Cd = 112,08.

Im Platintiegel erhielt er 100 CdO : 87,487 Cd, woraus Cd = 111,87. Man sieht, daß man im Platintiegel ein schwereres Oxyd erhält, was zu einem zu niedrigen Atomgewichtswert führt. Aber auch der im Porzellantiegel erhaltene Wert ist zu niedrig, da die Okklusion von Gasen im Oxyd nicht in Rechnung gezogen wurde. Doch zeigt der Wert 112,08 eine gute Übereinstimmung mit dem ebenfalls zu niedrigen Wert von Morse und Jones. Auch die in den Versuchsreihen A und B erhaltenen Werte sind entschieden zu

niedrig. Dagegen dürfte der aus den Versuchsreihen C, D und E erhaltene Mittelwert Cd = 112,38 der Wahrheit viel näher liegen.

10) Hardin[11]) 1896 elektrolysierte die mit Cyankalium versetzten Lösungen des aus im Wasserstoffstrome sublimiertem Cadmiummetall dargestellten Chlorids und Bromids. Die Wägungen sind auf das Vakuum reduziert.

A. Ermittelung des aus dem Chloride zu erhaltenden Metalls. In 10 Versuchen wurde 0,43140—1,52344 g $CdCl_2$ verwendet und 0,26422 bis 0,93314 g Cd erhalten. Verhältnis: 100 $CdCl_2$: 61,236—61,252, im Mittel 61,244 Teilen Cd, woraus Cd = 112,06.

B. Cadmiummetall aus dem Bromid. In 10 Versuchen wurde 0,57745—2,15342 g $CdBr_2$ verwendet und 0,23790—0,88722 g Cd erhalten. Verhältnis: 100 $CdBr_2$: 41,196—41,208, im Mittel 41,203 Teilen Cd, woraus Cd = 112,06.

C. Hardin ermittelte das elektrolytische Äquivalent des Cadmiums aus dem Vergleich mit dem des Silbers. Die mit Doppelcyanidlösungen beider Elemente angestellten Versuche waren nicht sehr befriedigend und Hardin wählte aus der großen Zahl derselben fünf aus, wobei 0,11032—0,22058 g Cd 0,21262—0,42520 g Ag entsprachen. Verhältnis: 100 Ag_2 : 51,852—51,887, im Mittel 51,876 Teilen Cd, woraus Cd = 111,98.

11. Die letzte Untersuchung über das Atomgewicht des Cadmiums ist die von Morse und Arbuckle[12]) 1898 ausgeführte. Wie oben unter 7. angeführt ist, ermittelten Morse und Jones 1892 das Atomgewicht durch Überführung des Metalls in das Nitrat und dieses in das Oxyd, ohne jedoch die erst 1893 von Richards und Rogers beobachtete Okklusion von Sauerstoff und Stickstoff im Oxyd zu berücksichtigen. Morse und Arbuckle ermittelten, wie beim Zinkoxyd, die Menge dieser Gase in dem Cadmiumoxyd, welches sie durch neue Synthesen aus dem Metall erhielten. Es wurden 9 Versuche ausgeführt, wobei 1,40379—1,93188 g Cd verwendet und 1,60420—2,20764 g CdO erhalten wurden. Die erhaltenen Gasmengen schwankten zwischen 0,390—0,574 cm^3 und enthielten 18,56—25,16 Proz. O. Für das Atomgewicht wurden korrigierte Werte erhalten, welche zwischen 112,359—112,395 schwankten und im Mittel Cd = 112,377 ergaben, während der unkorrigierte Originalwert Cd = 112,084 betrug.

Ich halte den auf Grund der Ermittelung der Menge der okkludierten Gase korrigierten Wert von Morse und Arbuckle Cd = 112,377 für ein wenig zu hoch und zwar aus folgendem Grunde. Die große Analogie, die zwischen den „homologen“ Elementen Zink und Cadmium und ihren Verbindungen, speziell Oxyden besteht, erlaubt uns analoge Schlüsse aus dem Verhalten des Zinkoxyds auf das Verhalten des Cadmiumoxyds zu ziehen.

Wir haben allen Grund, das von Richards ermittelte Atomgewicht des Zinks Zn = 65,40 als richtig anzunehmen. Morse und Arbuckle fanden das Atomgewicht des Zinks durch Überführung des Metalls in das Oxyd, a) ohne Rücksicht auf Okklusion Zn = 65,328, b) mit Rücksicht auf Okklusion Zn = 65,457. Diese letztere zu hohe Zahl erklärt sich dadurch, daß, nach in meinem Laboratorium ausgeführten Versuchen, die Menge der in Oxyden okkludierten Gase in der Regel etwas zu hoch gefunden wird.

Wenn wir nun annehmen, daß auch bei der Ermittelung der im Cadmiumoxyd okkludierten Gase von Morse und Arbuckle ein gleicher Fehler begangen wurde, wie bei der Ermittelung der im Zinkoxyd okkludierten Gase, so können wir, auf Grund des Richardsschen Atomgewichts des

Zinks das Atomgewicht des Cadmiums aus dem von dem angeführten Plusfehler freien Cadmiumoxyd berechnen. Berechnen wir zunächst aus den drei Atomgewichten des Zinks die Menge des aus 100 Teilen Zink zu erhaltenden Oxyds.

Atomgewicht des Zn:	unkorrigiert		Richards		überkorrigiert
	65,328		65,404		65,457
100 Zn geben ZnO:	124,492		124,463		124,444
Differenz:		0,029		0,019	

Wenn wir nun annehmen, daß die Differenzen zwischen der wahren Menge des aus 100 Teilen Cadmium zu erhaltenden Oxyds und einerseits der unkorrigierten, andererseits der korrigierten Menge desselben den entsprechenden Differenzen beim Zinkoxyd proportional sind, so erhalten wir:

	unkorrigiert				überkorrigiert
100 Cd geben CdO . . .	114,275		diff.: 0,037		114,238
Verteilung der Differenz . .		0,0223		0,0147	
100 Cd geben reines CdO			**114,2527**		
Atomgewicht des Cd . . .	112,084		**112,295**		112,377

Die auf Grund der Analogie mit dem richtigen Atomgewicht des Zinks laut obiger Berechnung korrigierte Zahl für das Atomgewicht des Cadmiums beträgt **Cd = 112,26** und ich glaube, daß diese Zahl der wahren Zahl viel näher liegt, als die überkorrigierte Zahl Cd = 112,38.

Übersicht.

Name	Jahr	Verhältnis	Atomgew. Cd =
Stromeyer	1818	Cd : CdO	111,49
v. Hauer	1857	$CdSO_4 : CdS$	111,94
Dumas	1859	$CdCl_2 : 2Ag$	112,31
Lenssen	1860	$CdC_2O_4 : CdO$	112,03
Huntington	1881	$CdBr_2 : 2AgBr$	112,23
		$CdBr_2 : 2Ag$	112,24
Partridge	1890	$CdC_2O_4 : CdO$	111,80
		$CdSO_4 : CdS$	111,76
		$CdC_2O_4 : CdS$	111,64
		Mittel der 3 Reihen	111,73
Morse u. Jones . . .	1892	Cd : CdO (unkorrigiert)	112,06
		$CdC_2O_4 : CdO$	112,02
Lorimer u. Smith . .	1892	CdO : Cd (elektrolytisch)	112,06
Bucher	1895	$CdC_2O_4 : CdO$	111,88
		$CdC_2O_4 : CdS$	112,11
		$CdCl_2 : 2AgCl$ (Cl = 35,455)	112,38
		mit Cl = 35,467 umgerechnet	112,37
		$CdBr_2 : 2AgBr$	112,39
		$Cd : CdSO_4$	112,36
		Cd : CdO (Porz. unkorr.)	112,08
		Cd : CdO (Plat. unkorr.)	111,87
Hardin	1896	$CdCl_2 : Cd$ (elektrolytisch)	112,06
		mit Cl = 35,467 ungerechnet	112,09
		$CdBr_2 : 2Ag$ (elektrol.)	111,98
Morse u. Arbuckle . .	1898	Cd : CdO (überkorr.)	112,38
		Cd : CdO (korr. Brauner)	112,26

Schlußfolgerungen.

Wenn wir nur die mit modernen Mitteln und auf Grund von tadellosen „Verhältnissen“ ermittelten Atomgewichtszahlen des Cadmiums berücksichtigen so erhalten wir die folgende Übersicht:

		Atomgewicht des Cd:	Mittel:
Huntington:	$CdBr_2 : 2AgBr$	112,23	
	$CdBr_2 : 2Ag$	112,24	
Bucher:	$CdCl_2 : 2AgCl$	112,38	
	$CdBr_2 : 2AgBr$	112,39	
	$Cd : CdSO_4$	112,36	
Morse u. Arbuckle	Cd:CdO korrigiert nach Brauner	112,26	112,31 (1—6)
	(über-)korrigierte Originalzahl	112,38	121,33 (1—5,7)

Ich halte die letztere Zahl aus oben ausführlich mitgeteilten Gründen für ein Maximum und glaube, daß die aus den obigen sechs Zahlen abgeleitete Mittelzahl Cd = 112,31, welche in der Mitte zwischen den Zahlen von Huntington und Bucher, sowie der von mir korrigierten Zahl von Morse und Arbuckle liegt, dem wahren Atomgewicht des Cadmiums am nächsten kommt. Eine wenig abweichende Zahl, Cd = 112,33, erhält man, wenn man statt der von mir korrigierten Zahl die Originalzahl von Morse und Arbuckle (Cd = 112,38) beim Ziehen des Mittels benutzt.

Dagegen ist die Mittelzahl von Dumas, Cd = 112,32, wohl nur durch Zufall richtig. Die von Lorimer und Smith sowie von Hardin ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen, bei welchen das Metall aus der Lösung des Oxyds, des Chlorids und des Bromids durch Elektrolyse abgeschieden wurde, haben übereinstimmend den zu niedrigen Wert Cd = 112,06 ergeben, so daß man sich fragen muß, ob nicht unnachweisbare kleine Mengen von Cadmium in der Lösung verblieben sind, etwa in der, dem Oxydul entsprechenden einwertigen Form. (Vergleiche: Quecksilber, Schlußfolgerungen.)

Ich halte die Zahl

Cd = 112,3 (II—III)

für das wahrscheinlichste Atomgewicht des Cadmiums, mit einer Unsicherheit von etwa einer Einheit in der ersten Dezimalstelle.[13])

---

1) Allgemeine Bemerkungen über Atomgewichte siehe beim Beryllium, S. 26.
2) Stromeyer, Schweigger **22**, 366.
3) v. Hauer, Wiener Akad. Ber. **25**, 118. — Journ. prakt. Chem. **12**, 338, 1858.
4) Dumas, Ann. chim. phys. [3] **55**, 158.
5) Lenssen, Journ. prakt. Chem. **79**, 281.
6) Huntington, Proc. Amer. Acad. **17**, 28.
7) Partridge, Amer. Journ. Sc. [3], **40**, 377.
8) Morse und Jones, Amer. Chem. Journ. **14**, 261.
9) Lorimer und Smith, Zeitschr. anorgan. Chem. **1**, 240—244.
10) Bucher, Dissertation, Baltimore 1895.
11) Hardin, Journ. Amer. Chem. Soc. **18**, 1016.
12) Morse und Arbuckle, Amer. Chem. Journ. **20**, 536.
13) Die von der Atomgewichtskommission empfohlene Zahl Cd = 112,4 halte ich für zu hoch.

Nachtrag.

Das am 4. März 1905 erschienene Heft der Ztschr. anorg. Chem. **44**, 158—167 enthält eine vorl. Mitteilung von Baxter und Hines über das Atomgewicht des Cadmiums. Es wird aus den Verhältnissen $CdCl_2 : 2AgCl$ und $CdCl_2 : 2Ag$ Cd = 112,47 gefunden (Cl = 35,473).

Brauner.

Quecksilber.

Vorkommen und Gewinnung des Quecksilbers. Das Quecksilber findet sich in der Natur teils gediegen, teils in Form von Verbindungen, von denen der Zinnober, HgS, die weitaus größte Bedeutung besitzt. Die Fundorte für gediegenes Quecksilber sind vorzugsweise einige Orte der Pfalz, Idria (Krain), Almaden, Kärnten, Kalifornien und Peru, doch ist diese Art des Vorkommens für die Gesamtproduktion von untergeordnetem Werte. Der für die Gewinnung wichtigste Zinnober kommt selten kristallisiert vor, häufiger eingesprengt oder als Anflug auf Gesteinen (Quecksilberlebererz, Ziegelerz, Korallenerz). Auch in einigen Fahlerzen kommt Quecksilber in wechselnden Mengen, bis 17 Proz. Hg, vor. Seltenere Erze, die weniger den Hüttenmann, sondern mehr den Mineralogen interessieren, sind bei den einzelnen Verbindungen aufgeführt.

Die Gewinnung des Metalls aus dem Zinnober — die wenigen anderen Erze werden mit diesem zusammen verhüttet — ist eine verhältnismäßig einfache metallurgische Operation. Das Erz wird

1. entweder für sich bei Luftzutritt erhitzt:

$$HgS + O_2 = Hg + SO_2, \text{ oder}$$

2. geschieht die Erhitzung mit entschwefelnd wirkenden Zuschlägen; als solche wendet man Kalk, seltener Eisen an:

$$4HgS + 4CaO = 4Hg + 3CaS + CaSO_4$$
$$HgS + Fe = Hg + FeS.$$

Wegen der Flüchtigkeit des Metalls sind natürlich die Öfen mit wirksamen Kondensationsvorrichtungen zu versehen, wozu neben den Vorschriften der Rentabilität besonders auch diejenigen der Hygiene auffordern.

Die Röstung geschieht vorzugsweise in Schachtöfen. Bei den in Idria gebrauchten Öfen (Leopoldiöfen) sind in einem hohen Schacht 3 übereinander liegende Roste angebracht, welche mit Erz beschickt werden. Die mit dem Ofen in Verbindung stehende Kondensationsvorrichtung besteht aus 12 großen miteinander verbundenen, gemauerten Kammern, die links und rechts vom Schachtofen angebracht sind. In Spanien wird seit etwa $2^1/_2$ Jahrhunderten mit den sog. Aludelöfen, d. h. Schachtöfen mit einem Rost, gearbeitet. Zur Kondensation werden die Metalldämpfe in die Aludeln geleitet, tönerne, kurze, bauchig erweiterte Röhren, die ineinander gesteckt sind, und welche in Rinnen auf dem sog. Aludelplan liegen. Diese Gefäße haben im Bauche ein kleines Loch, aus dem das Metall in die Rinnen ausfließt. Den Aludeln schließt sich eine Kondensationskammer an, um die letzten Spuren zu verdichten.

Besser als die bisher genannten beiden Öfen mit unterbrochenem Betriebe

arbeiten solche mit kontinuierlichem Betriebe wie die Exelischen Schachtöfen, bei denen das Röstgut beständig in den Ofen gegeben wird. Die Kondensationsvorrichtung besteht hier aus 3 Reihen weiter, gebogener, gußeiserner Röhren, deren Schenkel unten offen sind und in Wasserbehälter eintauchen. Hier verdichtet sich die Hauptmenge des Quecksilbers; den Röhren schließen sich weiter Kondensationskammern an. Abänderungen des Exeliofens rühren von Langer her.

Andere Öfen sind die in Kalifornien verwendeten Knox- und Livermoore-Öfen.

Das so gewonnene Rohmetall enthält meist noch fremde Metalle sowie mechanisch beigemengte Verunreinigungen; von letzteren wird es durch Pressen durch Leder oder Leinwand befreit.

Näheres über Metallurgie des Quecksilbers s. in den Spezialwerken wie B. Kerl, Grundriß der Metallhüttenkunde; Stölzel, Metallurgie; Ost, Chemische Technologie; Medicus, Chemische Technologie.

Reinigung des Metalls. Sind in dem Quecksilber keine fremden Metalle gelöst, sondern ist es nur mechanisch verunreinigt, so genügt eine ein- oder mehrmalige Filtration. Dazu wird es entweder durch ein mit feinen Löchern versehenes Papierfilter gegossen oder durch Leder filtriert. Hierauf hat Pfaundler (s. Lehrb. d. Physik v. Pouillet-Müller) einen zweckmäßigen Apparat für den Laboratoriumsgebrauch konstruiert, bei dem das Quecksilber durch eignen Druck durch ein gespanntes Stück Leder gepreßt wird. Um Quecksilber von Wasser zu befreien, wird es bis auf etwa 150^0 erwärmt oder im Vakuum getrocknet.

Hat sich das Quecksilber mit anderen Metallen, z. B. Zink, Blei, Kupfer, Natrium etc. amalgamiert, so muß man es zur Trennung von diesen einer energischeren Reinigung unterziehen.

a) Reinigung auf chemischem Wege. Im Prinzip beruhen die Methoden dieser Reinigung darauf, daß die als Oxydationsmittel wirkenden chemischen Agenzien das Quecksilber als edleres Metall nicht angreifen, während die genannten metallischen Verunreinigungen oxydiert werden. Hierzu ist erforderlich, daß das Quecksilber in sehr fein verteiltem Zustande durch die oxydierende Flüssigkeit geschickt wird.

Hat man kleinere Mengen des Metalls zu reinigen, so wird dasselbe am besten in einem starkwandigen Schütteltrichter mit verdünnter Salpetersäure, Eisenchloridlösung oder einer Mischung von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure [1]) kräftig durchgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Bei größeren Mengen Quecksilber bedient man sich eines von Lothar Meyer [2]) angegebenen und von Karsten [3]) zweckmäßig modifizierten Apparats. Derselbe besteht aus einem ca. 1,3 m langen und ca. 3 cm weiten Glasrohre, dessen unteres Ende verengert und ∪ʃ-förmig umgebogen ist. Der untere gebogene Teil wird mit Quecksilber gefüllt, die lange offene Röhre mit einer geeigneten Oxydationsflüssigkeit beschickt (verdünnter HNO_3, saure Mercuronitrat- oder Eisenchloridlösung). Durch die Flüssigkeit läßt man das unreine Quecksilber in möglichst feinem Strahl hindurchfließen, was man auf verschiedene Weise erreichen kann. Entweder läßt man das Metall aus einem Glasrohr mit unterem keulenförmigen Ansatz austreten, in welchem sich sehr viele, feine Löcher befinden oder man benutzt den von Karsten (l. c.) angegebenen Vorschlag. Nach diesem läuft das Quecksilber zunächst aus einem

Glasrohr aus, in welches unten ein Stück spanisches oder Malakkarohr dicht eingesetzt ist, wodurch auch zugleich die mechanischen Verunreinigungen zurückgehalten werden.

Einen anderen sehr zweckmäßig erscheinenden Glasapparat hat neuerdings Palmaer[4]) beschrieben; diese Vorrichtung gestattet ebenfalls, das Metall in Form eines feinen Regens durch die Flüssigkeit zu senden.

Nach Crafts[5]) kann man Quecksilber von unedleren Metallen dadurch reinigen, daß man durch dasselbe längere Zeit einen Luftstrom saugt. Hierdurch werden Blei, Zink und Zinn oxydiert, Silber wird nicht beseitigt.

Zur Ausführung dieser Reinigung wird zweckmäßig durch das in einem dickwandigen Filtrierkolben (Saugflasche) befindliche Metall mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe in schnellem Tempo Luft gesaugt. Vorteilhaft ist es, die Luft an mehreren Stellen in das Metall eintreten zu lassen und zwischen Pumpe und Saugflasche noch ein leeres Gefäß einzuschalten. Besonders bei Anwesenheit von Blei wird man diese „trockene" Reinigung vor der „nassen" ausführen.

b) Reinigung durch Destillation. Im Vakuum erfolgt die Destillation schon bei verhältnismäßig niederer Temperatur. Zur Ausführung dieser Operation ist eine große Anzahl von Apparaten beschrieben, zu denen alljährlich einige neue Typen hinzutreten. Die Apparate bestehen im allgemeinen aus einem Barometer mit erweiterter Barometerleere, in welcher das Quecksilber durch gelindes Erhitzen zum Verdampfen gebracht wird. In dem Maße, wie das verdampfte Quscksilber durch ein geeignet angebrachtes Rohr das Vakuum verläßt, tritt neues Quecksilber in dasselbe ein, so daß die Destillation zu einer kontinuierlichen gemacht wird. Verschiedene Konstruktionen s. bei Weinhold[6]), Bohn[7]), Karsten[8]), Nebel[9]), Clark[10]), Dunstan und Dymond[11]), Smith[12]), Morse[13]), s. besonders Arendt (Technik der Experimentalchemie).

Die Trennung des Quecksilbers von den beigemengten Metallen durch Destillation ist vollständig, wenn, wie C. Michaelis (Diss. Berlin 1883) fand, der Destillationsapparat weitgehend evakuiert wird, und das Metall bei ruhiger Oberfläche destilliert. Ist das Vakuum weniger groß, so tritt unruhiges Kochen auf, wodurch stets unreines Quecksilber mechanisch mit übergerissen wird.

Hulett[14]) hat ebenfalls über die Destillation von Amalgamen und die Reinigung des Quecksilbers systematische Versuche angestellt. Dieser Autor destilliert das Metall aus zwei ineinander gesteckten Destillierkolben bei dem Vakuum einer gewöhnlichen Wasserstrahlpumpe, während ein Strom indifferenten Gases mit Hilfe einer feinen Kapillare durch den Apparat gesaugt wird. Sehr verdünnte Amalgame (Zn, Cd) ließen sich so leicht destillieren und das übergehende Quecksilber erwies sich frei von den Beimengungen, während etwa vorhandenes Metalloxyd (ZnO, CdO) mechanisch mitgenommen wird.

Die Reinheit des Quecksilbers kontrolliert Hulett mit Hilfe einer „Prüfungskette", durch Messung der E.M.K. der Zelle:

$$Zn/Elektrolyt/Hg;$$

als Elektrolyt wird eine gesättigte Lösung von Quecksilberoxyd in mit CO_2 bei 25^0 gesättigtem Wasser benutzt; E.M.K. = 1,445 Volt; geringe Verunreinigungen (Zn) sollen bedeutende Veränderungen der E.M.K. hervorbringen.

c) Reinigung durch Elektrolyse. Ein anderer Weg zur Reinigung ist durch Elektrolyse gegeben[15]), indem das zu reinigende Quecksilber als Anode und als Elektrolyt eine saure Lösung von Mercuronitat benutzt wird.

Analytischer Nachweis und Bestimmung des Quecksilbers. Der qualitative Nachweis des Metalls gelingt leicht unter Benutzung folgender Eigenschaften der Quecksilberverbindungen:

Alle Quecksilbersalze verflüchtigen sich beim Erhitzen meist unter Zersetzung; unzersetzt sublimieren nur die Halogenide. Werden die Quecksilberverbindungen wasserfrei mit getrocknetem Natriumcarbonat im Glührohr erhitzt, so tritt stets Zersetzung unter Entbindung von metallischem Quecksilber ein. Letzteres erscheint in Form kleiner Kügelchen, kann mikroskopisch leicht nachgewiesen und chemisch z. B. durch Überführung in das Jodid identifiziert werden.[16])

In den Lösungen der Quecksilbersalze läßt sich das Quecksilber durch Reduktion mittels anderer Metalle wie Kupfer und Aluminium ausscheiden. Durch den Farbenkontrast ist das Quecksilber auf einem blanken Kupferbleche leicht erkennbar. Wird ein Tropfen einer Quecksilbersalzlösung auf Aluminiumblech gegeben und nach kurz dauernder Einwirkung durch Abwaschen entfernt, so wachsen aus der betroffenen Stelle nach kurzer Zeit zarte und äußerst charakteristische säulenförmige Gebilde von Tonerdehydrat heraus, eine Erscheinung, die sich aus der Bildung von Aluminiumamalgam und aus der großen Zersetzlichkeit desselben durch die Feuchtigkeit der Luft erklärt. Diese und ähnliche Reaktionen (Reduktionen der Quecksilbersalze) sind in vielfältiger Weise modifiziert worden. (Näheres s. z. B. Fresenius, Qual. Analyse, woselbst Literaturangaben).

Alle Quecksilbersalzlösungen werden durch überschüssigen Schwefelwasserstoff gefällt, die Mercurisalze unter glatter Bildung von HgS, die Mercurosalze unter gleichzeitiger Ausscheidung von metallischem Quecksilber:

$$HgX_2 + H_2S = HgS + 2HX; \quad Hg_2X_2 + H_2S = Hg + HgS + 2HX.$$

In der qualitativen Analyse spielt noch die Reaktion der Quecksilbersalze gegenüber Zinnchlorür eine Rolle. In den Oxydulsalzlösungen bewirkt Zinnchlorür eine weiße Abscheidung von Kalomel, welche aber bald in einen grauen Niederschlag von metallischem Quecksilber übergeht.

In Mercurisalzlösungen erzeugt Zinnchlorür in geringer Menge bei Gegenwart von Salzsäure Fällung von Kalomel, Zusatz einer größeren Menge bewirkt Reduktion zu Metall:

$$2HgCl_2 + SnCl_2 = Hg_2Cl_2 + SnCl_4$$
$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = 2Hg + SnCl_4$$

Die speziellen Ionenreaktionen sind bei den Ioneneigenschaften beschrieben.

Im Gang der Analyse treffen wir das Quecksilber mit Cu, Pb, Bi, Ag, As, Sb, Sn; mit diesen zusammen wird es als Sulfid aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt. Von den Sulfiden der letzten drei Metalle unterscheiden sich HgS, wie auch CuS, PbS, Bi_2S_3 und Ag_2S durch ihre Unlöslichkeit in Schwefelammonium. Infolge der Nichtlöslichkeit des HgS in HNO_3 kann man weiter das Quecksilber von Cu, Pb, Bi und Ag trennen, deren Sulfide sich in jenem Reagens leicht lösen.

Quantitative Bestimmung des Quecksilbers. 1. Fast jede Quecksilberverbindung (eine Ausnahme soll HgJ_2 machen) läßt sich durch Glühen

mit Ätzkalk unter Bildung von Metall zersetzen, welch letzteres unter Einhaltung bestimmter Bedingungen aufgefangen und zur Wägung gebracht wird.

2. Aus reinen Oxydulsalzlösungen fällt man das Metall am besten als Chlorür, indem man die kalte, verdünnte, nicht stark salpetersäurehaltige Lösung mit Kochsalz versetzt. Hierbei ist jedoch ein großer Überschuß von letzterem zu vermeiden, s. Richards und Archibald.[17])

3. Liegt eine Oxydsalzlösung vor, so fällt man das Metall entweder ebenfalls als Chlorür durch NaCl oder HCl nach vorheriger Reduktion mit phosphoriger Säure, oder besser als Sulfid durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. (Die Wägung des Quecksilbersulfids geschieht zweckmäßig im Gooch schen Tiegel.)

Zur Bestimmung sehr kleiner Mengen des Metalls sind u. a. von Schumacher und Jung[18]) und Richards und Singer[19]) Verfahren ausgearbeitet worden.

Maßanalytische Methoden zur Bestimmung des Quecksilbers haben u. a. Hempel[20]), Denigès[21]), C. A. Peters[22]) und J. Norton[23]) vorgeschlagen. Näheres s. Classen, Ausgew. Method. d. analyt. Chemie.

Quecksilber läßt sich ferner elektrolytisch bestimmen. Falls die Menge des Metalls nicht zu groß ist, scheidet es sich in Form feiner Tröpfchen aus, die jedoch fest an der Elektrodenschale haften, besonders wenn diese mattiert ist. Folgende Elektrolyte sind in Anwendung gebracht:

a) Lösung des Oxyd- resp. Oxydulsalzes (ca. 0,5 g $HgCl_2$) mit Zusatz von 4—5 g Ammonoxalat. Temperatur gewöhnlich. Stromdichte N.D 100 = 0,1 – 1 Amp. Elektrodenspannung: 2,5—5,5 Volt. (Classen, Analyse.)

b) Lösung des Oxyd- oder Oxydulsalzes (Chlorid, Sulfat, Nitrat) mit oder ohne Zusatz von Säure, H_2SO_4, HNO_3 (1—2 Proz.).

c) Lösung von Quecksilberoxydsalz mit überschüssigem Cyankalium.

d) Lösung von Quecksilbersulfid in Na_2S und NaOH.

Schließlich werden auch unlösliche Quecksilberverbindungen wie das Sulfid zerlegt, falls man dieselben in salzsäure- oder kochsalzhaltigem Wasser suspendiert, der Wirkung des Stromes unterwirft.

Durch Regulierung der Spannung lassen sich ferner Trennungen des Quecksilbers von anderen Metallen bewirken, besonders leicht, wenn diese eine vom Quecksilber beträchtlich verschiedene Zersetzungsspannung aufweisen, was bei Fe, Cd, Ni, Co, Zn der Fall ist.

Quecksilber und Kupfer lassen sich trennen, wenn man die Lösung der Cyankaliumdoppelsalze benutzt.

Schließlich sei noch erwähnt, daß Methoden zur Trennung des Quecksilbers von As, Sb, Sn, Au, Mn und einigen Metallen der Platingruppe ausgearbeitet sind.

Näheres findet man in den Spezialwerken z. B. Classen, Elektrolyse; Neumann, Analytische Elektrolyse; Classen, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie.

Chemische und physikalische Konstanten des Elements. Die vielseitige Anwendung des Quecksilbers zu Instrumenten, welche der Präzisionsmessung dienen sollen, hat es nötig gemacht, eine Reihe von chemischen und physikalischen Konstanten mit besonderer Genauigkeit festzustellen.

Die Dichte des Quecksilbers beträgt bei 0° 13,5956 (= Gewicht von 1 ccm Hg in g[24])).

Bei verschiedenen Temperaturen ist die Dichte und das Volumen von 1 g Hg in ccm aus folgender Tabelle zu ersehen:

Temperatur	Dichte = Gewicht von 1 ccm in g	Volumen von 1 g Hg in ccm	Temperatur	Dichte = Gewicht von 1 ccm in g	Volumen von 1 g Hg in ccm
0	13,5956	0,07355	150	13,2331	0,07557
20	13,5463	0,07382	200	13,1150	0,07625
40	13,4974	0,07409	250	12,9976	0,07694
60	13,4488	0,07436	300	12,8807	0,07764
80	13,4005	0,07462	350	12,7640	0,07835
100	13,3524	0,07489			

berechnet aus dem Gew. von 1 ccm Hg bei 0^0: 13,5956 g und seinem mittleren Ausdehnungskoeffizienten $= 10^{-9}\,(181792 + 0{,}175t + 0{,}035116t^2)$ nach Regnaults Messungen abgeleitet von Bock.[25])

Die kubische Ausdehnung des Quecksilbers ist nach folgenden Formeln berechenbar:

Ist V_0 das Volumen bei 0^0, so ist dasselbe bei t^0

$$V_t = V_0\,(1 + at + bt^2 + ct^3 + dt^4)$$

für das Intervall von $24-299^0$ sind folgende Konstanten gegeben:

a	b	c	
$0{,}0_3 1790066$	$0{,}0_7 2523$		Regnault[26])
$0{,}0_3 181163$	$0{,}0_7 1155$	$0{,}0_{10} 21187$	Wüllner[27])
$0{,}0_3 1801$	$0{,}0_7 2$		Mendelejeff[28])
$0{,}0_3 18129$	$0{,}0_8 32408$	$0{,}0_{10} 45923$	Levy[29])
$0{,}0_3 181792$	$0{,}0_9 175$	$0{,}0_{10} 35116$	Broch[30])

Nach Bosscha[31]) läßt sich die Ausdehnung durch eine Exponentialformel: $V_t = V_0 \cdot e^{0{,}00018077 \cdot t}$ darstellen (nach Messungen Regnaults).

Die Ausdehnung des Quecksilbers durch die Wärme ist der der Gase in dem Temperaturgebiet von $0-100^0$ so nahe proportional, daß das Quecksilberthermometer mit dem Gasthermometer in diesem Intervall gut übereinstimmt. Genaue Vergleiche verschiedener Quecksilberthermometer mit dem Luftthermometer siehe bei Grunmach[32]) und Wiebe und Böttcher.[33])

Aggregatzustandsänderungen. Der Schmelzpunkt des Metalls liegt bei $-38{,}85^0$ (Vicentini und Omodei[34])). Nach anderen älteren Autoren wird derselbe niedriger, meist $-39{,}4^0$ angegeben. Bei dem Erstarrungsvorgange treten leicht Überkaltungserscheinungen auf. Das Festwerden erfolgt unter beträchtlicher Zusammenziehung:

die Dichte des flüssigen Hg ist bei $-38{,}85$: 13,690
" " " festen " " " " 14,193

(bezogen auf Wasser von 4^0).

Das feste Metall bildet reguläre Oktaeder von silberglänzender Farbe.

Unter verschiedenen Drucken wurde der Siedepunkt von Regnault[35]) bei folgenden Temperaturen gefunden:

Druck: 720 · 730 · 740 · 750 · 760 · 770 · 780 mm
Temperatur: 354,3 · 355,0 · 355,8 · 356,5 · 357,3 · 358,0 · $358{,}8^0$.

In den Angaben über die Tensionen der Quecksilberdämpfe finden sich bei den verschiedenen Autoren häufig beträchtliche Abweichungen. So sind die von Regnault[36]) bei verhältnismäßig niederen Temperaturen bis

ca. 180° ermittelten Tensionen weit größer als diejenigen späterer Autoren, Hertz, Young u. a. Die Angaben der letzteren verdienen den Vorzug.

Tension des Quecksilberdampfes von 0—100°

Temperatur	Tension in mm nach Hertz[37])	Tension in mm nach Ramsay u. Young[38])
0°	0,00019	
10°	0,00050	
20°	0,0013	
30°	0,0029	
40°	0,0063	
50°	0,013	0,015
60°	0,026	0,029
70°	0,050	0,052
80°	0,093	0,092
90°	0,165	0,160
100°	0,285	0,270

Pfaundler[39]) ermittelte ebenfalls die Tension der Quecksilberdämpfe bei einigen Temperaturen zwischen 0 und 100°.

Temperatur	15°	56,3	98,8°
Tension in mm	0,00081	0,01801	0,26305

Diese Zahlen stimmen sehr gut mit den von Hertz ermittelten überein. Über neuere Messungen von Morley, welche ebenfalls bei höheren Temperaturen mit den Hertzschen Messungen übereinstimmen, siehe [39a]).

Tension des Quecksilberdampfes bei höheren Temperaturen; Ramsay und Young[40])

Temperatur	Tension in mm, nach Ramsay und Young	Temperatur	Tension in mm nach Ramsay und Young
100	0,270	300	246,704
120	0,719	320	373,528
140	1,763	340	546,715
160	4,013	360	785,107
180	8,535	380	1096,22
200	17,015	400	1495,60
220	31,957	420	2000,21
240	56,919	440	2628,79
260	96.661	460	3399,50
280	157,378	480	4327,14
		500	5434,99
		520	6736,60

Thermische Konstanten. Die spezifische Wärme des Metalls wurde u. a. von Pettersson[41]), Winkelmann[42]), Naccari[43]), Milthaler[44]) und neuerdings von Bartoli und Stracciati[45]) untersucht. Letztere drücken ihre Messungen durch folgende für den Bereich von 0°—30° gültige Formel aus:

$$C = 0{,}033583 - 0{,}000000333\,T - 0{,}000000125\,T^2 - 0{,}000000004165\,T^3$$

(ausgedrückt in Grammkalorien, vergl. Nernst, Theor. Chem. 4. Aufl. S. 11).

Wie durch mehrere Beobachter erwiesen, nimmt die spezifische Wärme mit steigender Temperatur etwas ab. Ferner ist die spezifische Wärme des Quecksilbers im flüssigen und festen Zustande nicht sehr verschieden; bei —78 bis —40°: 0,0319 cal Regnault.[46])

Die Atomwärme des festen Quecksilbers ist demnach 6,4 cal; das Element gehorcht dem Dulong-Petitschen Gesetz.

Die latente Schmelzwärme ist nach Person[47]): 2,83 cal, die latente Verdampfungswärme nach demselben Autor: 62,0 cal. Für die molekulare Verdampfungswärme trifft annähernd die Troutonsche Regel zu, indem 200,62 das 19,7fache der absoluten Siedetemperatur 273 + 357° unter Normaldruck beträgt.

Die Dampfdichte des Quecksilbers auf H bezogen ist nach Versuchen V. Meyers[47a]) bis zu Temperaturen von 1500°: 197, bei 1731°: 202, woraus die Einatomigkeit des Quecksilbermoleküls im Dampfzustande folgt. Vergl. Baker.[48])

Über die elektrische Leitfähigkeit des metallischen Quecksilbers s. Grunmach[49]), Grimaldi[50]), Vicentini und Omodei.[51]) Die Abhängigkeit des spez. Leitungswiderstandes von der Temperatur kann durch folgende Formel wiedergegeben werden:

$$W_t = W_0\,(1 + 0{,}000929\,t + 0{,}0000006\,t^2)$$

Rink.[52])

Über Leitfähigkeit von Legierungen (Amalgamen), welche kleiner ist als die der Komponenten, s. C. L. Weber[53]), Vicentini.[54])

Schließlich sei erwähnt, daß bei Quecksilberoberflächen die elektrische Polarisation einen gesetzmäßigen Einfluß auf die Oberflächenspannung hat, was bekanntlich im Lippmannschen Kapillarelektrometer benutzt wird.

Kolloidales Quecksilber. Das Hydrosol des Quecksilbers ist bis jetzt rein nur in einem Falle, aber hier in sehr stark verdünntem Zustande, sonst nur in Gemisch mit einem anderen beständigeren Kolloid, als Adsorptionsverbindung, gewonnen werden, da es in der Regel, namentlich in konzentrierterem Zustande, zu unbeständig ist, um für sich allein bestehen zu können; denn es geht äußerst leicht in das Gel, eine feine, graue Fällung, über. Demnach hat auch Bredig[54a]) vergeblich versucht, durch elektrische Zerstäubung einer Quecksilberkathode das Hydrosol darzustellen, er erhielt nur eine graue trübe Flüssigkeit, die in kurzer Zeit alles Quecksilber absetzte; ebenso ist es neuerdings Gutbier[54b]) nicht gelungen, durch Reduktion einer stark verdünnten Quecksilbersalzlösung mit Hydroxylaminchlorhydrat, Hydrazinhydrat oder phosphoriger Säure dieses Ziel zu erreichen, nur selten und dann ganz vorübergehend konnte er eine braune Färbung der Flüssigkeit beobachten. Dagegen haben Bredig und Haber[54c]) gezeigt, daß eine Quecksilberkathode bei der Elektrolyse eines Alkalis (KOH) mit verhältnismäßig hoher Spannung (40 – 80 Volt), nachdem zunächst fast ohne Gasentwicklung Amalgambildung eingetreten war, plötzlich unter heftiger Gasentwicklung zerstäubt, indem das

zerstäubte Metall der Flüssigkeit „eine eigentümliche, bräunlichgraue Farbe erteilt". Die Färbung der Flüssigkeit weist entschieden auf eine, wenn auch in der stark alkalischen Flüssigkeit erklärlicherweise vorübergehende Bildung des Quecksilberhydrosols hin. Später hat dann Billitzer[54a]) durch Elektrolyse einer 0,004fach normalen Mercuronitratlösung bei einer Spannung von 220 Volt und einer Stromstärke von 0,2—0,3 Amp. zwischen Platinelektroden in einem U-Rohre neben einer Abscheidung gewöhnlichen Quecksilbers an der Kathode auch eine gelbe bis dunkelbraune Flüssigkeit erhalten, die nach ihrem Verhalten unzweifelhaft das Quecksilberhydrosol enthielt. Dabei konnte er beobachten, daß diese Erscheinung um vieles leichter bei Anwendung einer großen Platinkathode als bei Benutzung einer kleinen eintrat. Durch weitere Versuche hat sich dann gezeigt, daß diese Hydrosolbildung nicht direkt durch Elektrolyse des Mercurosalzes stattfindet, sondern erst sekundär infolge Zerstäubung des zunächst an der Kathode elektrolytisch in aufgelockertem Zustande niedergeschlagenen metallischen Quecksilbers durch den verhältnismäßig hochgespannten Strom; denn die Darstellung eines im auffallenden Lichte dunkelbraunen bis schwarzen, im durchfallenden rehbraunen flüssigen Quecksilberhydrosols gelang Billitzer sehr schön, als er einen Lichtbogen zwischen einer am besten elektrolytisch mit Quecksilber überzogenen Eisen-, Zink- oder Bleikathode unter Wasser bildete. Hiernach tritt also nur dann eine elektrische Zerstäubung einer Quecksilberkathode zum flüssigen Hydrosol desselben ein, wenn sich dieses Metall im stark aufgelockerten Zustande befindet und es wird verständlich, warum Bredig, welcher eine kompakte Quecksilberkathode zu seinem ersten Versuche anwendete, die Hydrosoldarstellung mißlang. Ein nach dem Billitzerschen Verfahren dargestelltes flüssiges Quecksilberhydrosol ist so gut wie elektrolytfrei und ist namentlich frei von anderen Kolloiden, dagegen enthält es nur sehr geringe Mengen Metall. Das im folgenden zu beschreibende Präparat enthält zwar weit mehr Quecksilber, läßt sich auch in das feste Hydrosol überführen, es ist der höhere Gehalt und die größere Beständigkeit desselben aber nur möglich durch die Anwesenheit eines anderen beständigen Kolloids, der Zinnsäure, und es ist dasselbe als Quecksilberzinnsäureadsorptionsverbindung also als ein Analogon des Cassiusschen Goldpurpurs aufzufassen. Es wird durch Reduktion von Mercuronitratlösung, die nur die zur Vermeidung von Hydrolyse nötige Menge Salpetersäure enthält, mit einer ebenfalls möglichst neutralen Zinnoxydulsalzlösung (am besten Stannonitrat) dargestellt[55]), so zwar, daß letztere stets in geringem Überschusse bleibt. Hierbei entsteht bei Anwendung von 5—10prozentigen Salzlösungen eine undurchsichtige (in dünner Schicht oder verdünnterem Zustande aber rein braune und klar durchsichtige) im auffallenden Lichte schwarze Flüssigkeit (bei richtiger Leitung der Operation ohne grauen Schimmer), welche das flüssige Quecksilberhydrosol enthält. Dieses ist, wie bei Anwesenheit einer so konzentrierten Elektrolytlösung nicht verwunderlich ist, nicht lange haltbar, man kann es aber durch Zusatz von schwach wirkenden Elektrolyten, z. B. Ammoniumcitrat und Neutralisation mit Ammoniak oder auch durch bloße Neutralisation der Flüssigkeit mit Natronlauge (also Bildung von Natriumnitrat) nicht mit Ammoniak in das nun beständigere feste Hydrosol verwandeln, welches sich als feiner schwarzer Niederschlag leicht absetzt und durch Abgießen der überstehenden Flüssigkeit und Absaugen mit einer geeigneten Filtriervorrichtung, am besten einem porösen Tonfilter, von der Hauptmenge der Elektrolyten befreien. Verzichtet man auf eine weitergehende

Reinigung, so kann man das feste Hydrosol im Vakuum trocknen. Es bildet dann metallisch bleiartig glänzende Stücke, die sich leicht zu einem feinen schwarzen Pulver zerreiben lassen, und ist in diesem Zustande längere Zeit haltbar, d. h. gibt mit Wasser das braune flüssige Hydrosol. Um ein möglichst elektrolytarmes flüssiges Hydrosol zu gewinnen, kann man die von E. A. Schneider[56]) zur Reinigung des Silberhydrosols vorgeschlagene Alkoholreinigungsmethode anwenden, indem man das durch Absaugen gewonnene, unreine feste Hydrosol noch feucht wieder in Wasser zum flüssigen Hydrosol auflöst, dieses mit Alkohol in das nun gereinigte feste Hydrosol überführt und das letztere durch Abgießen und scharfes Absaugen mit einem Tonfilter möglichst von aller Flüssigkeit befreit. Zwar kann dieses gereinigte feste Hydrosol nicht getrocknet werden, ohne in das Gel überzugehen, man kann es aber in Wasser lösen und erhält dann ein verhältnismäßig beständiges flüssiges Hydrosol, welches erst nach längerer Zeit spontan in das Gel übergeht, indem sich braune Flocken unter vollständiger Entfärbung der Flüssigkeit zu Boden setzen. Im elektrischen Potentialgefälle wandert das in dem flüssigen Hydrosol enthaltene Kolloid zur Anode und scheidet sich dort größtenteils als Gel aus, von den meisten Elektrolyten, namentlich den Mineralsäuren wird es in das Gel, einen grauen Niederschlag, umgewandelt, nur Alkali- und Ammoniumsalze schwacher organischer Säuren bilden aus dem flüssigen das feste Hydrosol, eine Eigenschaft, welche bei der Darstellung des letzteren Anwendung findet. Reduzierbare Metallchloride, wie $CuCl_2$, $FeCl_3$, $HgCl_2$, geben einen Teil ihres Chlorgehalts an das Kolloid ab, indem sie selbst zu Chlorüren reduziert werden, und es bildet sich Mercurochlorid; bei starker Verdünnung der angewendeten Elektrolyten bleiben dann eventuell die Chloride für den Fall, daß kein Kristalloid entsteht, wie beim $FeCl_3$, im Zustande des flüssigen Hydrosols. Besonders charakteristisch zeigt sich dieses Verhalten bei Anwendung von Mercurichloridlösung, welches direkt zur Darstellung des Kalomelhydrosols Verwendung finden kann. Das Verhalten der Metallchloride ist ein Beweis, daß in dem flüssigen Hydrosol metallisches Quecksilber enthalten ist; den gleichen Beweis liefert die Einwirkung gelöster Halogene auf dasselbe; Chlor und Brom führen es zunächst in das Hydrosol des Mercurochlorids resp. -bromids über, welche durch weiteren Halogenzusatz in Lösungen der Kristalloide $HgCl_2$ resp. $HgBr_2$ umgewandelt werden. Auch Jod wirkt in ähnlichem Sinne, doch kann wohl kaum von einem flüssigen Hydrosol des HgJ resp. HgJ_2 die Rede sein; denn die entstandenen gelblichen resp. rötlichen, trüben Flüssigkeiten setzen sehr bald alles Halogenquecksilber ab. Von der Gegenwart des Zinns in allen den beschriebenen Präparaten kann man sich leicht durch Erhitzen derselben mit Salpetersäure überzeugen, welche das Quecksilber auflöst und Metazinnsäure ausscheidet. Ein Beweis für den Zustand desselben in den Präparaten durch Synthese ist noch nicht erbracht worden, doch kann man aus Analogie der Bildungsweise dieses Quecksilberhydrosols mit der des Cassiusschen Goldpurpurs schließen, daß dasselbe als Hydrosol der Zinnsäure vorhanden sein muß. Das durch Reduktion von Quecksilbersalzen mit Stannosalzen entstehende Produkt kann somit als Quecksilberpurpur bezeichnet werden. (Lottermoser.)

Das Quecksilber und seine Homologen im periodischen System. Im periodischen System der Elemente treffen wir das Quecksilber als letztes Glied der Reihe: Be, Mg, Zn, Cd; es ist deshalb natürlich, daß wir im che-

mischen Charakter des Metalls Anklänge an das Verhalten der übrigen Repräsentanten dieser Gruppe finden:

1. So vermag das Quecksilber wie Be, Mg, Zn und Cd zweiwertig aufzutreten, seine Verbindungen und Salze sind denen der letztgenannten Metalle häufig ganz analog gebaut; diese Analogie erstreckt sich weiter auf eine Reihe von Doppel- und Komplexsalzen: $HgSO_4$ bildet wie $MgSO_4$ usw. mit K_2SO_4 und mehreren anderen Alkalisulfaten ein Doppelsalz der Schönitreihe: $MeSO_4 \cdot Me_2SO_4 \cdot 6H_2O$; $Hg(NO_2)_2$ vereinigt sich wie Mg-, Zn- und $Cd(NO_2)_2$ zu dem Komplexsalz $K_2Hg(NO_2)_4$.

2. Im Dampfzustande besitzt das Molekül des Quecksilbers wie das des Zinks und Cadmiums den denkbar einfachsten Bau, es besteht aus einfachen Atomen.

Cadmium und Quecksilber sind auch insofern vergleichbar, als die Halogensalze in wässriger Lösung abnorme elektrolytische Dissoziation aufweisen, während sich jedoch dieses Verhalten beim Cadmium durch Assoziation der Moleküle CdX_2 zu $(CdX_2)n$ erklärt, haben beim Quecksilber die einfachen Moleküle HgX_2 geringe Neigung, Ionen zu erzeugen.

Neben diesen Analogien mit den übrigen Metallen der zweiten Nebenserie überwiegen an Zahl bedeutend solche Charakterzüge des Metalls, welche durchaus nicht an diejenigen der anderen Elemente der Gruppe erinnern. Die sehr geringe Tendenz des Quecksilbers, in seinen Verbindungen als Ion aufzutreten, verleiht vielen derselben Eigenschaften, die man bei denen der anderen Metalle gar nicht oder doch nur in beschränktem Maße wiederfindet; sie bedingt ferner Stoffe, denen man mehr die Eigenschaften von Metalloid- als salzartigen Verbindungen zuschreiben kann. Im folgenden seien in Kürze die Eigenschaften zusammengestellt, welche das Metall und seine Salze im Gegensatz zu den übrigen Vertretern der Gruppe charakterisieren.

1. Das Metall selbst fällt sofort durch seinen niedrigen Schmelzpunkt auf, was auf eine den anderen Metallen nicht eigene Konstitution des flüssigen Quecksilbers deutet. Die Einatomigkeit des Metalls im Dampfzustande ist höchstwahrscheinlich teilweise im flüssigen Zustande erhalten. Aus den Beobachtungen über den Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle und Legierungen entwickelt Liebenow eine Theorie der elektrischen Leitung in den Metallen und Legierungen sowie über die Konstitution letzterer beiden.[57]) Nach ihm besteht das flüssige Quecksilber aus einer Legierung von einatomigen Molekülen, wie sie im Dampfzustande vorkommen und aus mehratomigen Molekülen des festen Quecksilbers, wobei die ersteren im Überschuß vorhanden sind. Mit dieser Konstitution des flüssigen Quecksilbers steht höchstwahrscheinlich seine große Tendenz in Beziehung, sich mit anderen Metallen zu den genauer zu besprechenden Amalgamen zu vereinigen, eine Fähigkeit, welche in diesem Maße keinem anderen Metalle eigentümlich ist.

2. Im Gegensatz zu den übrigen Metallen seiner Gruppe tritt das Quecksilber in zwei Verbindungsstufen auf: neben den Mercurisalzen HgX_2 bildet es die Mercuroverbindungen vom Typus HgX_2.

3. An vielen Salzen, besonders vom Typus HgX_2, überrascht die auffallende Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Benzol usw., welche Eigenschaft von den anderen Metallen der Gruppe in weit geringerem Grade geteilt wird.[58]) Mit der geringen Dissoziation mancher Quecksilbersalze steht auch die Tatsache in Zusammenhang, daß organische

Lösungsmittel die Salze teilweise ihrer wässrigen Lösung entziehen unter Herstellung eines konstanten Teilungsverhältnisses, s. bei $HgCl_2$.

4. Kein Metall der Gruppe besitzt wie das Quecksilber die Vorliebe, beständige Metall-Kohlenstoff- oder Metall-Stickstoffverbindungen zu bilden.

Quecksilberkohlenstoffverbindungen. Schon die Betrachtung der einfachsten Organometalle der Magnesiumgruppe wie $Me(CH_3)_2$ usw. läßt die Sonderstellung des Quecksilbers deutlich hervortreten. Mg-, Zn- und wahrscheinlich auch Cd-Alkyle sind höchst zersetzliche Verbindungen, in denen das Metall nur eine geringe Affinität zum Kohlenstoff bekundet. Anders die Organometalle des Quecksilbers: $Hg(CH_3)_2$ ist ein indifferenter Stoff, der von Wasser nur ganz wenig zersetzt wird. Neuere Untersuchungen haben gezeigt, daß man in viele aliphatische Verbindungen und Benzolkörper Quecksilber einführen kann, wodurch Verbindungen von großer Beständigkeit, wie $Hg\langle{C_6H_4N(CH_3)_2 \atop C_6H_4N(CH_3)_2}$ (aromatisches Quecksilber) gewonnen werden, s. Pesci und Schüler[59]), Dimroth.[62])

Nicht minder leicht tritt das Metall in aliphatische Verbindungen ein, besonders werden beim Behandeln des aliphatischen Körpers mit Natronlauge und Quecksilberoxyd unter gewissen Bedingungen Wasserstoffatome durch Metall ersetzt, s. Hofmann und seine Mitarbeiter.[60])

Als charakteristische Verbindung sei von diesen Mercarbiden, wie Hofmann die Hg-substituierten Fettkörper nennt, ein Derivat der Mercuriessigsäure genannt: $J \cdot Hg \cdot C(Hg_2O) \cdot CO_2H$, in welcher sämtlicher Wasserstoff der Methylgruppe durch Quecksilber ersetzt ist. Der Eintritt des Metalls in den Kohlenstoffkern wird durch mehrfache Bindungen sehr erleichtert, z. B. die Gruppen: $C=O$, $C=C$, $C\equiv N$[61]) und erfolgt anscheinend vornehmlich so, daß ein Atom Wasserstoff durch die einwertige Gruppe $(HgOH)'$ vertreten wird (Hofmann).

Es scheint, daß man jede organische Verbindung „mercurieren"[62]) kann unter Bildung eines Körpers mit Quecksilber-Kohlenstoffbindung. Das Quecksilber verliert in diesen Körpern seine Metallnatur so gut wie völlig und hat in einigen Verbindungen eine gewisse Ähnlichkeit mit an Kohlenstoff gebundenem Wasserstoff, wie das Beispiel des Quecksilbernitroforms $\frac{Hg}{2} \cdot C(NO_2)_3$ zeigt, in welchem sich die Quecksilberverbindung bei ihrer in wässriger Lösung erfolgenden Umwandlung in die Isoform: $\frac{Hg}{2} \cdot O \cdot NO \cdot C(NO_2)_2$ genau wie die Wasserstoffverbindung, das Nitroform selbst, verhält.[63])

Quecksilberstickstoffverbindungen. Mit fast gleicher Leichtigkeit gelingt es, das Metall in Abkömmlinge des Ammoniaks sowie in dieses selbst einzuführen. So werden in NH_3 oder den NH_4-Salzen in der verschiedensten Weise Wasserstoffatome gegen Hg, $(HgOH)'$ und andere Gruppen ausgetauscht, wie in einem gesonderten Kapitel eingehend gezeigt wird. Für einige organische Derivate des Ammoniaks gehört es zu den charakteristischen Reaktionen, daß sich in ihnen ein Atom Wasserstoff durch Hg/2 ersetzen läßt. So löst sich Quecksilberoxyd glatt in wässrigen Lösungen der sonst indifferenten Säureamide resp. Säureimide, als ob man es mit einer Salzbildung zwischen starken Säuren und Basen zu tun hätte. Zum Beleg seien die charakteristischen Verbind-

ungen: $Hg/2\,NH \cdot COCH_3$ und $Hg/2\,N\langle\begin{matrix}CO-CH_2\\ |\\ CO-CH_2\end{matrix}$ aufgeführt. Diese und ähnlich zusammengesetzte Verbindungen mit Quecksilberstickstoffbindung sind durch das Fehlen fast jeglicher elektrolytischer Dissoziation ausgezeichnet. Sie geben mit Natronlauge die charakteristische Ionenreaktion des Mercuriions nicht. Kaliumjodid erzeugt langsame und höchstwahrscheinlich unvollständige Fällung; nur durch Schwefelwasserstoff werden die Körper völlig vom Quecksilber befreit.

Die Fähigkeit, derartige Quecksilberstickstoff- resp. Kohlenstoffverbindungen zu bilden, scheint bis auf wenige, noch nicht näher studierte Fälle nur den Mercurisalzen zuzukommen. Näheres s. H. Ley und K. Schaefer.[64])

Dissoziation der Quecksilbersalze. Nach neueren Ansichten ist die Fähigkeit einer Verbindung, elektrolytisch zu dissoziieren, außer von der Haftintensität der Ionen noch abhängig von der Stärke der Bindung zwischen den einzelnen Atomen, der sog. Atomaffinität.[65]) Gewisse Anhaltspunkte zur Beurteilung dieser letzteren Größe besitzen wir in den thermochemischen Daten, der Bildungswärmen der festen Verbindungen. Gerade bei den Quecksilbersalzen scheinen die Atomaffinitäten zwischen dem Metall und den verschiedenen anderen Elementen resp. Atomgruppen der Quecksilberverbindungen sehr großen Variationen zu unterliegen, wodurch die Dissoziationsverhältnisse bei diesen Salzen ganz eigenartige werden.

Darnach scheint es, daß die Bindung zwischen Quecksilber und den Halogenen sowie Stickstoff, Kohlenstoff und Schwefel eine verhältnismäßig feste ist, während der Verband zwischen dem Metall- und sauerstoffhaltigen Radikalen wie NO_3, ClO_3, SO_4, $C_2H_3O_2$, ferner zwischen F weit leichter gelöst und demnach die Atomaffinität zwischen Quecksilber und Sauerstoff eine weit geringere genannt werden kann.

a) Die feste Bindung zwischen Quecksilber einerseits und stickstoff- und kohlenstoffhaltigen Atomgruppen andererseits geht schon aus der großen Beständigkeit der im vorigen Abschnitt charakterisierten Verbindungen mit Quecksilberstickstoff resp. -kohlenstoffverkettung hervor. Die Atomaffinität zwischen den genannten Elementen ist natürlich im hervorragenden Grade von der jeweiligen Konstitution des Anions abhängig. So scheint es, daß bei den Quecksilberimidoverbindungen, wie $\frac{Hg}{2} \cdot N(COCH_2)_2$, Quecksilbersuccinimid, die Bindung zwischen Quecksilber und Stickstoff weit stärker ist als bei den Quecksilberamidokörpern, wie $\frac{Hg}{2} NH \cdot COCH_3$, Quecksilberacetamid.[66])

Eine große Atomaffinität scheint ferner zwischen Quecksilber und Schwefel zu bestehen. Hierfür spricht z. B. die geringe Dissoziation des Quecksilberrhodanids: $Hg(SCN)_2$, in welcher höchstwahrscheinlich eine Metallschwefelbindung vorhanden ist, ferner die Existenz von Salzen einer Quecksilbersulfonsäure: $Hg\langle\begin{matrix}SO_3H\\ SO_3H\end{matrix}$, in der die Bindung zwischen Quecksilber und Schwefel ebenfalls keine Dissoziation unter Bildung eines Quecksilberions aufkommen läßt.

b) Für die geringe Atomaffinität zwiscken Quecksilber und Sauerstoff spricht die leichte Zersetzlichkeit des Oxyds und vielleicht auch die verschiedenartige Einwirkung des Wassers auf die gelösten Quecksilbersalze. Es ist

bekannt, daß nur die Quecksilber-Sauerstoffsalze eine beträchtliche Zersetzung durch das Wasser, Hydrolyse, erfahren, wodurch entweder Quecksilberoxyd abgeschieden oder nur eine teilweise Eliminierung des sauerstoffhaltigen Radikals unter Bildung eines basischen Salzes erfolgt. Aus derartigen Vorgängen, wie:

$$Hg(NO_3)_2 + H_2O = HgO + 2HNO_3 \text{ oder}$$
$$Hg_2(NO_3)_2 + H_2O = Hg_2O + 2HNO_3$$

könnte man schließen, daß das Metall eine geringere Atomaffinität zu NO_3 besitzt, als der aus dem Wasser stammende Wasserstoff, weshalb ein Austausch in diesem Sinne erfolgt.

Schließlich sei daran erinnert, daß die Elektroaffinität der Metalle in der Nebenserie der zweiten Reihe abnimmt; Quecksilber demnach die geringste Elektroaffinität besitzt; im Gegensatz zu den Metallen der Hauptserie, wo diese Eigenschaft mit steigendem Atomgewicht zunimmt.

Die Eigenschaften der Quecksilberionen sowie einiger Quecksilbersalze. Das Quecksilber bildet zwei Arten von Ionen, die Mercuroionen, welche vorwiegend als zweiwertige Komplexe $(Hg_2)^{\cdot\cdot}$ auftreten, und die zweiwertigen, einatomigen Mercuriionen $(Hg)^{\cdot\cdot}$.

I. Das Mercuroion und die Mercurosalze. Die Zweiwertigkeit der Mercuroionen ist einwandfrei durch Ogg bewiesen worden [67]), und zwar einerseits durch Messung von Konzentrationsketten geeigneter Art und Leitfähigkeitsmessungen bei Mercurosalzen, andererseits durch Untersuchung zweier Gleichgewichtszustände zwischen Metallen und ihren Salzlösungen. Letztere sollen schon hier wiedergegeben, erstere Messungen im Kapitel über „Elektrochemie des Quecksilbers" abgehandelt werden; alle diese Untersuchungen sind für die Chemie der Mercurosalze fundamental.

1. Ogg studierte hierzu den Gleichgewichtszustand, welcher sich herstellt, wenn Quecksilber mit Silbernitrat längere Zeit in Berührung gebracht wird. Hierbei geht etwas Quecksilber in Lösung und andererseits scheidet sich etwas Silber ab, das sich mit dem Quecksilber legiert. Je nachdem nun die in der wässrigen Lösung vorhandenen Mercuroionen ein- oder zweiwertig sind, muß der Gleichgewichtszustand durch folgende Schemata darstellbar sein:

$$Hg + Ag^{\cdot} \rightleftarrows Hg^{\cdot} + Ag$$
$$2Hg + 2Ag^{\cdot} \rightleftarrows Hg_2^{\cdot\cdot} + 2Ag$$

und die Gleichgewichtskonstante sich durch die Formeln ausdrücken lassen:

$$k = \frac{[Hg^{\cdot}] \times [Ag]}{[Ag^{\cdot}]} \quad \text{oder:} \quad k = \frac{[Hg_2^{\cdot\cdot}] \times [Ag]^2}{[Ag^{\cdot}]^2}$$

wo $[Hg^{\cdot}]$ resp. $[Hg_2^{\cdot\cdot}]$ und $[Ag^{\cdot}]$ die Konzentrationen der in Lösung befindlichen Quecksilber- und Silberionen, $[Ag]$ die Konzentration des im Silberamalgam vorhandenen Silbers bedeutet.

Falls durch die Versuchsanordnung dafür gesorgt wird, daß die Konzentration des in Lösung befindlichen Quecksilbers genügend variiert wird, ließen sich die Versuchsergebnisse nur durch die zweite Formel darstellen, wodurch die Existenz der Moleküle $Hg_2(NO_3)_2$ bewiesen wurde. Die folgende Tabelle bringt die Ergebnisse zur Anschauung.

Temperatur 18⁰.

	$AgNO_3$ in der Lösung a g-Mol pro Liter	$^1/_2\, Hg_2(NO_3)_2$ in der Lösung b g-Mol pro Liter	Ag im Amalgam c g-Ag in 1 ccm Hg	k = a bc	$k = a/c\sqrt{b}$
1	0,00391	0,1969	0,0062	3,20	1,42
2	0,00315	0,1995	0,0062	5,10	1,61
3	0,00191	0,0504	0,0067	5,65	1,27
4	0,00155	0,0261	0,0063	9,45	1,52

Übersteigt die Konzentration der angewandten Silberlösung ein gewisses Maß, so tritt der Sättigungspunkt des Quecksilbers für Silber ein, es scheidet sich festes Amalgam (Ag_3Hg_4 s. weiter unten) aus; in der Gleichgewichtsgleichung ist dann c konstant zu setzen. Ogg bestimmte diese Konstante für verschiedene Temperaturen und fand:

bei t =	15⁰	18⁰	53⁰	90⁰
$K = \frac{a}{\sqrt{b}}$ =	0,00878	0,00963	0,0436	0,1656

2. Das gleiche Resultat hinsichtlich der Konstitution der Mercurosalze lieferte die Untersuchung des Gleichgewichtszustandes zwischen Quecksilber und den Nitraten des Quecksilbers. Wird eine Lösung von Mercurinitrat mit Quecksilber geschüttelt, so wird letzteres zu Mercuronitrat reduziert, jedoch nicht vollständig; vielmehr bildet sich ein Gleichgewichtszustand aus, der durch die beiden Formeln:

1. $Hg(NO_3)_2 + Hg = Hg_2(NO_3)_2$, oder $Hg^{\cdot\cdot} + Hg = Hg_2^{\cdot\cdot}$
2. $Hg(NO_3)_2 + Hg = 2Hg(NO_3)$, oder $Hg^{\cdot\cdot} + Hg = 2Hg^{\cdot}$

wiederzugeben ist, je nachdem das Mercuronitrat zwei- oder einwertige Ionen in die Lösung aussendet. Den beiden Möglichkeiten entsprechen die Bedingungen 1. $k = \frac{c}{c_1}$, 2. $k = \frac{c^2}{c_1}$ (wo c und c_1 die in der Tabelle angegebene Bedeutung haben). Der Versuch entschied die Gültigkeit der ersten Formel:

	$^1/_2\, Hg_2(NO_3)_2$ c g-Mol pro Liter	$Hg(NO_3)_2$ c_1 g-Mol pro Liter	$k = \frac{c}{c_1}$	$k = \frac{c}{\sqrt{c_1}}$
1	0,2435	0,00100	243,5	7,69
	0,1211	0,00052	232,8	5,31
2	0,2435	0,00126	193,2	6,85
	0,1209	0,00056	215,9	5,10
3	0,2420	0,00109	222,0	7,33
	0,1203	0,00052	231,3	5,27

Abel[68]) fand ebenso die Konstante $\frac{c}{c_1} = 239,5$. Es ist demnach im Gleichgewicht mit metallischem Quecksilber die Mercuroionenkonzentration

im Mittel von Ogg und Abel stets etwa 235mal so groß als die Mercuriionenkonzentration.

Erst bei sehr hohen Verdünnungen des Mercurosalzes treten Erscheinungen auf, die auf eine Spaltung in Ionen $Hg^{\cdot}$ schließen lassen (Ogg, s. Kap. Elektrochemie des Quecksilbers).

Die Bildung des Mercurosalzes erfolgt durch „Reduktion" der Mercurisalze bei Gegenwart von metallischem Quecksilber: Der Vorgang besteht nach dem vorhergehenden in einer Addition eines Quecksilberatoms an das Ion des Mercurisalzes: $Hg^{\cdot\cdot} + Hg = Hg_2^{\cdot\cdot}$.

Durch die beiden Formeln:

$$HgCl_2 + 2NH_3 = (NH_3)_2 HgCl_2$$
$$HgCl_2 + Hg = Hg \cdot HgCl_2$$

sind demnach analoge Prozesse versinnbildlicht.[69]) Das Mercuroion ist daher als Komplexion, als ein durch ein Quecksilberatom verstärktes Mercuriion aufzufassen, wobei jenes die Rolle des Neutralteils spielt.[70]) Das Mercuroion gehört zu den Ionen mit geringerer Haftintensität (s. Kap. Elektrochemie). Das $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ion ist farblos. Durch die Addition des Neutralteils Hg an das $Hg^{\cdot\cdot}$-Ion ist seine Elektroaffinität merklich gestärkt worden. Parallel damit geht eine stärkere Dissoziation der Mercurosalze, sowie die geringere Neigung des $Hg^{\cdot\cdot}$-Ions, Komplexionen zu bilden, im Vergleich zu den Mercuriverbindungen. Die Reihe der Komplexsalze ist bei den Mercurosalzen recht klein. An die schon gestreifte Unfähigkeit der Mercuroions in organische, nicht salzartige Verbindungen einzutreten, sei hier nochmals erinnert.

Die Mercurosalze sind im Gegensatz zu den $Hg^{\cdot\cdot}$-Salzen durchwegs schwer löslich. Leichter löslich sind nur die Salze mit den starken sauerstoffhaltigen, anorganischen Anionen wie NO_3', ClO_3', ClO_4' usw. Die Anionen SO_4'', Cl', Br', J' und die meisten organischen Anionen, wie $C_2H_3O_2'$ usw. bilden mit $Hg_2^{\cdot\cdot}$ schwer lösliche Salze. In der Reihe Hg_2Cl_2, Hg_2Br_2, Hg_2J_2 ist ein deutlicher Einfluß der Haftintensität des Anions auf die Löslichkeit des Salzes bemerkbar, indem diese vom Chlorid zum Jodid konform mit einer Abnahme der Elektroaffinität des Anions kleiner wird (s. Abegg und Bodländer.[70])

Für eine Reihe von schwer löslichen Mercuroverbindungen ist ferner die $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration in der gesättigten Lösung des Salzes bestimmt, auch hier haben sich Beziehungen zur Elektroaffinität ergeben[71]) (s. Kapitel: Elektrochemie des Quecksilbers).

Die Mercurosalze sind in wässriger Lösung elektrolytisch und merklich hydrolytisch gespalten.

Zum Nachweis des Mercuroions kann man u. a. folgende Reaktionen benutzen:

1. Beim Behandeln der $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Salze mit Ammoniak tritt Schwärzung, d. h. Ausscheidung von Quecksilber und Bildung einer Mercuriammoniakverbindung ein:

$$Hg_2X_2 + 2NH_3 = Hg + HgX_2\,2NH_3, \text{ oder } Hg_2^{\cdot\cdot} + 2NH_3 = Hg + (Hg \cdot 2NH_3)^{\cdot\cdot}.$$

2. Hydroxylionen (NaOH usw.) bewirken Fällung von schwarzem Oxydul:

$$Hg_2^{\cdot\cdot} + 2OH' = Hg_2O + H_2O)$$

Das Mercuriion und die Mercurisalze. Durch Einwirkung oxydierender Einflüsse wird das Mercuroion gespalten unter Bildung zweier zweiwertiger Mercuriionen. Das Mercuriion besitzt eine weit geringere Elektroaffinität als

das vorher besprochene und damit scheinen eine Reihe von wichtigen Eigenschaften der Mercurisalze in genetischem Zusammenhang zu stehen, welche an dieser Stelle aufgeführt werden sollen.

I. Die Dissoziationsverhältnisse der Mercurisalze. Bei wenigen anderen Salzen beeinflußt die Natur des Anions in so hohem Maße die elektrolytische Dissoziation der Verbindung, als bei den Hg¨-Salzen. Was die Größe der Leitfähigkeit der Mercurisalze betrifft — welche vergleichende Schlüsse auf den Grad der Dissoziation erlaubt —, so kann man 3 Klassen von Salzen unterscheiden.

1. Mercurisalze der starken anorganischen Sauerstoff-Säuren mit den Anionen NO_3', ClO_4' etc.: starke elektrolytische Dissoziation neben weitgehender Hydrolyse; daher stark saure Reaktion. Elektrische Leitfähigkeit: Λ_{32} (äquiv.) ca. 100.

2. Mercurisalze der Halogenwasserstoffsäuren mit den mittelstarken Anionen: Cl, Br, J und der Rhodanwasserstoffsäure: in wässriger Lösung geringe elektrolytische und wegen der geringen Hg¨-Konzentration auch geringe hydrolytische Dissoziation, schwach saure Reaktion: Λ_{32}: ca. 1—2.

3. Mercurisalze der sehr schwachen Säuren, wie HCN, $H \cdot NHCOCH_3$ etc. mit Quecksilber-Stickstoff resp. Kohlenstoffbindung: Noch geringere Leitfähigkeit als die der vorigen Salze. Hydrolyse tritt auch bei höherer Temperatur anscheinend nicht merklich auf. Natronlauge bringt zum Unterschied von den Salzen der Klasse 2 keine Fällung hervor.

Von Interesse ist ferner das Verhalten der Salze organischer halbstarker Säuren mit Quecksilber-Sauerstoffbindung mit den Anionen: CH_3CO_2', $C_2H_5CO_2'$ etc., indem hier die Leitfähigkeit der Salze derjenigen der freien Säuren parallel geht. (S. Kap. über „Elektroch. d. Quecks".)

Auf Grund dieses verschiedenen Verhaltens ist in manchen Fällen die Entscheidung der Frage möglich, ob in einer Verbindung das Quecksilberatom an Sauerstoff oder Stickstoff gebunden ist, was für manche Probleme der organischen Chemie von nicht geringer Bedeutung ist.[72]) Die Dissoziation scheint wieder deutlich von der Elektroaffinität des Anions abhängig zu sein.

Die Haftintensität des Anions übt ferner wieder einen unverkennbaren Einfluß auf die Löslichkeit der Mercurisalze aus, was aus den weiter unten zu gebenden Tabellen ohne weiteres entnommen werden kann.

Die geringe Elektroaffinität des Hg¨-Ions bedingt wohl auch größtenteils die Vorliebe der Mercurisalze, sich mit anderen Salzen und gewissen indifferenten Verbindungen zu Komplexsalzen zu vereinigen, wobei wieder die Natur des Anions auf den Grad der Komplexität von wesentlicher Bedeutung ist. Durch diese Komplexbildung treten bei den Mercurisalzen in großer Zahl sogenannte anomale Reaktionen auf, von denen einige für die analytische Chemie von Interesse sind. Den Komplexsalzen des Mercuriions wird ein eigenes Kapitel gewidmet werden.

Das Mercuriion ist farblos; unter seinen Komplexionen gibt es jedoch einige farbige wie $Hg(NO_2)_4''$. Zum speziellen Nachweis des Hg¨-Ions kann man sich u. a. folgender Reaktionen bedienen:

1. OH'-Ionen im Überschuß bewirken Fällung von gelbem Oxyd.

$$Hg^{\cdot\cdot} + 2\,OH' = HgO + H_2O.$$

In verdünnten Lösungen scheint die Reaktion durch das Auftreten von Übersättigungserscheinungen häufig sehr unempfindlich zu werden.

2. J'-Ionen erzeugen, in geringer Menge zugefügt, zunächst Ausscheidung

von gelbem oder rotem HgJ_2, das sich durch überschüssige Jodionen unter Komplexsalzbildung löst: $Hg^{\cdot\cdot} + 2J' = HgJ_2$, $HgJ_2 + 2J' = (HgJ_4)''$.

Über die desinfizierende Wirkung der Mercurisalze, welche der $Hg^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration parallel geht, s. die interessante Studie von Paul und Krönig.[72a])

Thermochemie des Quecksilbers. Wegen der großen Anzahl der nicht oder wenig dissoziierten Verbindungen sind die thermochemischen Verhältnisse beim Quecksilber sehr mannigfaltig. Die große Tendenz der Quecksilbersalze zur Bildung von komplexen Verbindungen im Verein mit ihrer geringen Dissoziation läßt es selbstverständlich erscheinen, daß das Gesetz der Thermoneutralität hier in den meisten Fällen nicht erfüllt ist.

In größerem Umfang wurden thermochemische Versuche bei Quecksilberverbindungen von Thomsen[73]) angestellt. Thomsens Zahl der Bildungswärme des Hg_2O und die daraus abgeleiteten Zahlen waren jedoch mit einem Fehler behaftet. Nernst[74]) korrigierte später die Zahl und bestimmte für eine Anzahl elektrochemisch wichtiger Mercuroverbindungen die Bildungswärmen aus den Elementen.

Über die Bildungswärmen der Oxyhaloide des Quecksilbers stellte André[75]) Versuche an, desgleichen Berthelot[76]) über diejenigen der Haloiddoppelsalze.

Sehr genaue Messungen von Bildungswärmen vieler Quecksilbersalze verdankt man neuerdings Varet[77]), welcher auch die Wärmetönungen bei der Umwandlung mancher Quecksilbersalze in ihre isomeren Modifikationen untersuchte[78]), sowie die Doppel- und Komplexsalzbildung beim Cyanid des Quecksilbers thermochemisch genau durchforschte.[79])

Die thermischen Erscheinungen bei der Bildung von Amalgamen wurden zuerst eingehend von Berthelot[80]) studiert.

Die Amalgame des Kaliums und Natriums wurden mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die hierbei entwickelte und auf ein Atom des Alkalimetalls bezogene Wärmetönung = ak mit derjenigen verglichen, welche dieselben Mengen der reinen Alkalimetalle geben, nämlich 568 K[80a]) beim Natrium, 615 K beim Kalium. Nach den Gleichungen:

$$KHg_x + HCl = KCl + H + Hg_x + a\,K$$
$$K + HCl = KCl + H + \quad 615\ K$$

findet man als Bildungswärme des Kaliumamalgams:

$$K + xHg = KHg_x + 615 - a;$$

ebenso für das Natriumamalgam:

$$Na + xHg = NaHg_x + 568 - a. \quad K = \text{Ostwaldsche Kalorie.}$$

Berechnung der Bildungswärme der Amalgame auf elektrischem Wege. Eine jedenfalls vielfacher Anwendung fähige Methode ist von Richards und Lewis (s. Kap. Elektrochemie) zur Ermittlung der Bildungswärme des Zink- und Cadmiumamalgams benutzt worden. Sie ließen das Amalgam in einer geeigneten Konzentrationskette auf elektrischem Wege sich bilden und konnten durch Bestimmung der E. M. K. der Kette sowie des Temperaturkoeffizienten der E. M. K. nach der Helmholtzschen Formel die Wärmetönung der Reaktion, d. h. die Bildungswärme für das Amalgam berechnen.

Anwendung des van't Hoffschen Gesetzes zur Ermittlung der Bildungswärme des Amalgams. Die Wärmetönung bei der Entstehung des festen Silberamalgams, das, wie Ogg zeigte, die Zusammensetzung Ag_3Hg_4 besitzt (s. Kap.: Amalgame), läßt sich nach diesem Autor auf folgende Weise ermitteln.[81])

Der von Ogg bestimmte Gleichgewichtszustand (s. S. 553) zwischen Queck-

silber und Silbernitrat ist für den Fall, daß das Quecksilber mit Silber gesättigt und Ausscheidung von Amalgam (Ag_3Hg_4) stattgefunden hat, in folgender Weise darzustellen:

$$\underset{\text{konst.}}{14\,Hg} + \underset{a}{6\,Ag^{\cdot}} \rightleftarrows \underset{b}{3\,Hg_2^{\cdot\cdot}} + \underset{\text{konst.}}{2\,Ag_3Hg_4}$$

Die Gleichgewichtsbedingung lautet in diesem Falle $K = \frac{a^6}{b^3}$ (früher $= \frac{a}{\sqrt{b}} =$ konst. geschrieben). Schreiben wir die betrachtete Reaktion thermochemisch:

$$2\,Ag_3Hg_4 + 3\,Hg_2(NO_3)_2 = 14\,Hg + 6\,AgNO_3 + q \text{ cal},$$

und nennen wir x die zu berechnende Bildungswärme für 1 Mol Ag_3Hg_4, ferner [Ag, NO_3, aq] und [Hg, HO_3, aq] die Bildungswärme für Silber- resp. Mercuronitrat pro Mol in wässriger Lösung, so ist:
$q = 6\,[Hg, NO_3)\,aq] + 2x - 6\,[Ag \cdot NO_3 \cdot aq]$ und : $2x = q - 6 \times 5700$ cal, da [Hg, NO_3 aq] = 29000 cal und [Ag, NO_3, aq] = 23300 cal ist. Nun ist q mit Hilfe der van't Hoffschen Formel: $\frac{d \cdot \ln K}{d \cdot T} = \frac{q}{RT^2}$ berechenbar, da die Gleichgewichtskonstante K bei verschiedenen Temperaturen bestimmt ist (s. S. 32). Es ist $q = \frac{4{,}56 \cdot \log^{10} \frac{K_2}{K_1} T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1}$, wo K_2 und K_1 die zu den abs. Temperaten T_2 und T_1 gehörigen Konstanten bedeuten: Ogg fand q (im Mittel) = 48672 cal und daraus x = 7336 cal.

Elektrochemie des Quecksilbers. 1. Lösungstension des Metalls. Nach den Anschauungen von Abegg und Bodländer ist für jedes Metall die Größe seiner Lösungstension oder die Zersetzungsspannung der Ionen des Metalls eine fundamentale Konstante, welche ein direktes Maß für die Bindung von Materie an die elektrischen Ladungen ist. Aus den Werten der Zersetzungsspannungen erklären sich eine große Reihe chemischer und physikalischer Eigenschaften der Elektrolyte befriedigend, was sich auch, worauf schon in der Einleitung hingewiesen, teilweise bei den Quecksilberverbindungen ergeben wird.

Die Größe der Lösungstension des Quecksilbers und damit die Stellung des Metalls in der Spannungsreihe ist zuerst von Neumann[82]) bestimmt. Derselbe hat für eine größere Anzahl von Metallen in einer $^1/_1$ normalen Lösung ihrer gut dissoziierten Salze die Potentialsprünge gemessen, wobei er das Potential der Normalkalomelelektrode = — 0,560 Volt setzte. Für Quecksilber und seine beiden Nachbarn in der Spannungsreihe fand er für $^1/_1$ normale bezw. gesättigte Lösungen:

	in Sulfat	in Nitrat
Kupfer	— 0,585	— 0,615
Quecksilber	— 0,980	— 1,028
Silber	— 0,974	— 1,055

Nach Nernst wird der Potentialsprung an jeder Elektrode durch die Formel

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}$$

ausgedrückt, wo P die elektrolytische Lösungstension des Metalls, p den osmo-

tischen Gegendruck der Metallionen, n deren Wertigkeit, T die absolute Temperatur und R und F die Gas- resp. Faradaysche Konstante bedeuten.

Für eine ionennormale Lösung, worin der osmotische Druck der Ionen zu 22 Atmosphären angenommen wurde, berechnet sich bei 17° C die elektrolytische Lösungstension des Quecksilbers nach Neumann zu

$$1{,}1 \times 10^{-16} \text{ Atmosphären.}$$

Die Aufgabe, die Potentialsprünge einer großen Reihe von Metallen gegen ionennormale Lösungen zu ermitteln, wurde in letzter Zeit wieder von Wilsmore[83]) aufgenommen. Dieser Autor führt folgende Bezeichnung ein: Für jede umkehrbare Elektrode ist die Spannung: $E = \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{p}$ (wobei die obigen Bezeichnungen gelten); oder

$$\frac{RT}{n} \ln P = E + \frac{RT}{n} \ln p.$$

$\frac{RT}{n} \ln P$, eine für jede Elektrode charakteristische Größe nennt Wilsmore elektrolytisches Potential (E. P.). Nimmt man als osmotischen Gegendruck p willkürlich denjenigen an, welcher in einer Normallösung (ein g-Mol resp. g-Ion pro l) und bei 18° herrscht = 23,9 Atm., so erhalten wir bei dieser Konzentration offenbar:

$$\frac{RT}{n} \ln P = E, \text{ oder:}$$

$$\frac{0{,}0577}{n} \log^{10} P = E$$

für das E. P. einer Elektrode gegen eine Normallösung ihres Ions.

Nach einem von Nernst[84]) gemachten Vorschlage ist es zweckmäßig, die Potentiale auf das Potential des Wasserstoffs von Atmosphärendruck gegen eine n-Lösung von Wasserstoffionen = 0 zu beziehen.

Wilsmore gelang die Herstellung einer sehr gut arbeitenden Wasserstoffelektrode, so daß er das Potential einer „Normalkalomelelektrode" bezogen auf jene exakt bestimmen konnte.

Als Mittelwert aller vorliegenden Bestimmungen ergab sich für das nach Nernst definierte Potential der Normalkalomelelektrode der Wert $-0{,}283 \pm 0{,}001$ Volt.

Indem Wilsmore die zuverlässigsten Messungen der EMK einer großen Anzahl von Ketten unter Benutzung der besten Angaben über Löslichkeiten der Elektrolyte berechnete, gelang es ihm, die zurzeit sichersten Werte für die E. P. der Metalle festzustellen. Für das Quecksilber findet er:

$$-0{,}750 \text{ Volt } (H = \pm 0{,}0).$$

Die für die Berechnung des E. P. des Hg berücksichtigten Ketten sind, da ihre Kenntnis auch für andere Zwecke von gelegentlicher Bedeutung sein kann, in folgender Tabelle wiedergegeben.

In der letzten Rubrik bedeutet: Typus des Elements: d: Daniell-, c: Kalomelelement, o: gegen die Ostwaldsche Kalomelelektrode gemessen; Bebachter: W. u. T.: Wright u. Thompson (Phil. Mag. (5) 17, 288; 19, 1), C. u. S.: Chrustschoff u. Sitnikoff (Compt rend. 108, 937), H.: Helmholtz (Berl. Akad. Ber. 2, 1882), C.: Czapsky (Wied. Ann. 21, 209), W. E.: Westonelement, Bd.: Behrend (Zeitschr. physik. Chem. 11, 466), N: (Neumann, Zeitschr. physik. Chem. 14, 193), O.: Ogg (Zeitschr. physik. Chem. 27, 285).

Elektroden M_1/M_2	Elektrolyte	Konzentrationen: Gesamtäquivalente	Konzentrationen: Ionen M_1	Konzentrationen: Ionen M_2	Spannungsdifferenzen: beobachtet	Spannungsdifferenzen auf Normalionenkonzentr.: korrigiert	Spannungsdifferenzen auf Normalionenkonzentr.: Mittelwerte	Typus des Elements u. Beobachter
Z : Hg	Sulfate	3,98	0,204 (?)	$3{,}0 \times 10^{-6}$	1,477	1,586		c, W. u. T.
	"	3,00	0,200	$3{,}1 \times 10^{-6}$	1,453	1,592		" "
	"	0,11	0,022	$2{,}8 \times 10^{-5}$	1,489	1,572		" "
	"	6,22	0,22 (?)	$2{,}9 \times 10^{-6}$	1,433	1,574		" "
	Chloride	0,28	0,089	$1{,}4 \times 10^{-15}$	1,104	1,503		" "
	"	1,1	0,26	$1{,}7 \times 10^{-16}$	1,075	1,513		" "
	"	1,2	0,27	$1{,}5 \times 10^{-16}$	1,078	1,519		c, C. u. S.
	"	1,2	0,27	$1{,}5 \times 10^{-16}$	1,090	1,531		c, C.
	"	26,7	0,53 (?)	$4{,}1 \times 10^{-17}$	1,047	1,512	1,516 $\pm$ 0,005	c, H.
Cd : Hg	Sulfate	5,32	0,19 (?)	$3{,}0 \times 10^{-6}$	1,019	1,158		c, W. E.
	Chloride	0,28	0,052	$4{,}2 \times 10^{-15}$	0,799	1,177	1,168	c, W. T.
Fe : Hg	Choride	0,53	0,15	$5{,}0 \times 10^{-16}$	0,734	1,152	1,152	c, C.
Pb : Hg	Nitrat	0,28	0,077	0,077	0,902	0,902	0,902	d, W. u. T.
H : Hg	Sulfat	ges.	1,0	$7{,}8 \times 10^{-4}$	0,703	[0,793]		o, N.
	Chlorid	ges. in $^1/_1$ KCl	1,0	$8{,}1 \times 10^{-17}$	0,283	0,748		o, —
	Nitrat	ges.	1,0	?	0,751	?		o, N.
	Nitrat	0,1	1,0	0,062	0,706	0,748	0,748	o, Bd.
	Sulfat	ges.	1,0	0,035	0,697	0,783		o, N.
Cu : Hg	Nitrate	0,28	0,096	0,077 (?)	0,426	0,423	0,423	d, W. u. T.
Hg : Ag	"	0,28	0,077 (?)	0,202	0,004	0,012		" "
	"	0,2	0,069	0,15	− 0,006	0,020		d, O.
	"	0,1	0,036	0,079	0,003	0,020		" "
	"	0,01	0,0043	0,0090	0,032	0,020	0,018 $\pm$ 0,003	d, O.

II. Elektroaffinität des Mercuro- und Mercuriions. Da das Quecksilber in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann, muß dem Mercuro- und curiion eine verschiedene Haftintensität zukommen, das Quecksilber muß verschiedene Stellungen in der Spannungsreihe einnehmen. Die den beiden Ionen zukommenden Werte lassen sich mit Kenntnis des Gleichgewichts berechnen, welches zwischen Mercuro-, Mercuriion und Quecksilber besteht. Einen derartigen Gleichgewichtszustand kann man nach Abel[85]) durch folgende Gleichung ausdrücken (s. auch S. 554):

$$n\,M^{m+} + (m-n)\,M \rightleftarrows m\,M^{n+}\ ,$$

wo M das Metall ist, welches verschiedenwertige Ionen: M^{m+} und M^{n+} ($m > n$) zu bilden vermag. Für dieses Gleichgewicht gilt die Bedingung:

$$\frac{[M^{m+}]^n}{[M^{n+}]^m} = \text{konst.}$$

Ist ferner C_m die Lösungstension für die m-wertigen, C_n diejenige für die n-wertigen Ionen, so gilt für das Gleichgewicht die Beziehung, daß die Zersetzungsspannung der m-wertigen Ionen gleich der der n-wertigen sein muß:

$$\frac{RT}{m}\ln\frac{C_m}{[M^{m+}]} = \frac{RT}{n}\ln\frac{C_n}{[M^{n+}]}$$

$$\text{oder } \frac{C_m{}^n}{C_n{}^m} = \frac{[M^{m+}]^n}{[M^{n+}]^m}$$

Diese Gleichung benutzt Abel, um die bis dahin noch unbekannte Haftintensität des Mercuriions festzustellen. Nach Wilsmore steht das Mercuroion mit einer Zersetzungsspannung von $-0{,}75$ Volt unmittelbar vor Silber. Da sich mit einer normalen $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Lösung eine ungefähr 0,008 n-$Hg^{\cdot\cdot}$-Lösung (aus der Beziehung $\frac{Hg_2^{\cdot\cdot}}{Hg^{\cdot\cdot}} = 235$ berechnet) mit dem Quecksilbermetall der Elektrode im Gleichgewicht befindet, so ist die Zersetzungsspannung einer normalen $Hg^{\cdot\cdot}$-Lösung um $\frac{RT}{2}\ln 0{,}008 = -0{,}066$ Volt höher, also etwa

$$-0{,}81 \text{ Volt.}$$

Das Mercuriion ist demnach edler als das Mercuroion, worauf auch, wie schon des öfteren erwähnt, das ganze chemische Verhalten der Mercuriverbindungen hinweist.

Das elektromotorische Verhalten eines Stoffes mit mehreren Oxydationsstufen ist ferner von Luther[86]) behandelt worden. Werden die Oxydationsstufen des Systems als: N: niedrigste, M: mittlere, H: höchste bezeichnet, dann ist:

$$N + a(+F) = M;\quad M + b(+F) = H$$
$$\text{und:}\quad N + (a+b)\,(+F) = H,$$

wenn $F = 96540$ Coul. und a und b ganze positive Zahlen bedeuten.

Aus dem allgemeinen Prinzip der Energetik läßt sich entwickeln, daß die maximale Arbeit, welche nötig ist, den Stoff von der niedrigsten Oxydationsstufe bis zur höchsten zu oxydieren, gleich derjenigen ist, welche auf dem Umwege geleistet werden muß, nämlich den Stoff zunächst von der niedrigsten zur mittleren und von dort erst zur höchsten zu oxydieren. Da die maximale Arbeit durch die zugehörige elektrische Energie gemessen wird, so ist:

$$\pi_{N\rightarrow H} = \frac{a\,\pi_{N\rightarrow M} + b\,\pi_{M\rightarrow H}}{a+b}$$

Diese Formel besagt, daß die EMK, welche zur Oxydation der niedrigsten

Stufe direkt in die höchste erforderlich ist, in jedem Falle zwischen den EMK liegt, welche zur Oxydation der niedrigsten in die mittlere und der mittleren in die höchste Stufe nötig sind. Mit ihrer Hilfe berechnet sich die Tendenz des Übergangs von Mercuriionen der Konzentration i in Mercuroionen der Konzentration o zu $2 Hg^{\cdot\cdot} \longrightarrow Hg_2^{\cdot\cdot} = + 0,87 + 0,029 \log i^2/o$ Volt. Die Erwähnung dieser Formel geschieht, weil mit ihrer Hilfe der Potentialsprung: $Hg \mid HgCl_2$ ermittelt und dadurch indirekt die Dissoziationskonstante des Sublimats berechnet wurde.

III. Ermittlung von Ionenkonzentrationen (Konzentrationsketten). Die Messung der EMK von Konzentrationsketten, die nach dem Schema:

Metall M	Metallsalzlösung Ionenkonzentration c_1	Metallsalzlösung Ionenkonzentration c_2	Metall M

zusammengesetzt sind, läßt nach der Nernstschen Formel $E = \frac{RT}{n} \ln \frac{c_1}{c_2}$, falls eine Konzentration etwa c_1 bekannt ist, die andere c_2 berechnen. Da Hg-Elektroden besonders gut reversibel arbeiten, sind Konzentrations- und damit Löslichkeitsbestimmungen bei schwerlöslichen stark dissoziierten Mercurosalzen nach dieser Methode gut ausführbar. Die ersten auf Ostwalds Vorschlag unternommenen genauen Versuche in dieser Richtung rühren von Behrend[87]) und Goodwin[88]) her. Auf diese und andere hierher gehörigen Untersuchungen wird im speziellen Teile einzugehen sein.

In größerem Umfange wurden Messungen von Ionenkonzentrationen bei schwer löslichen Salzen verschiedener Metalle (Cu, Hg, Pb, Cd, Zn) auf elektrometrischem Wege von Cl. Immerwahr[89]) ausgeführt. Die Kenntnis der Metallionenkonzentration in den gesättigten Lösungen der schwer löslichen Salze hat für die analytische Chemie besonderes Interesse.

Bei den Mercurosalzen wurden die Potentiale von Elektroden

$$Hg \mid Hg_2X_2, \quad KX$$

schwer löslich leicht löslich n/20

gegen eine Normalelektrode gemessen.

Die Herstellung der schwer löslichen Niederschläge Hg_2X_2 geschah im Element selbst, indem eine Mercuronitratlösung mit dem betreffenden Fällungsmittel versetzt wurde, so daß letzteres nach der Ausfällung des Niederschlags noch im Überschuß und zwar als $^1/_{20}$-Normallösung verblieb. Die Angaben auf die Hg_2-Ionenkonzentration sind relative; es ist die Konzentration der $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionen in einer normalen $^1/_2\, Hg_2(NO_3)_2$-Lösung = 1 gesetzt.

Bei einigen Mercurosalzen wurden folgende Resultate erhalten:

Salz	Elektrolyt		Volt	$Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionen-Konzentration
	Formel	Konzentration		
Hg_2CrO_4	K_2CrO_4	0,05	— 0,3070	$3,5 \times 10^{-6}$
$Hg_3(PO_4)_2$	Na_2HPO_4	0,05	— 0,1372	6×10^{-12}
Hg_2Cl_2	KCl	0,05	— 0,0768	$5,5 \times 10^{-14}$
$Hg_2(SCN)_2$	KSCN	0,05	— 0,0264	$1,1 \times 10^{-15}$
Hg_2Br_2	KBr	0,05	+ 0,039	$6,5 \times 10^{-18}$
Hg_2J_2	KJ	0,05	+ 0,2264	$2,9 \times 10^{-24}$
$Hg_2(CN)_2$	KCN	0,05	+ 0,5520	$2,7 \times 10^{-35}$
Hg_2S	KHS	0,05	+ 0,7440	$8,3 \times 10^{-42}$

(Die Werte für die Mercurohalogene sind anscheinend mit größeren Unsicherheiten behaftet.)

Diese Zahlen scheinen darauf hinzudeuten, daß die Löslichkeit der Mercurosalze mit abnehmender Elektroaffinität des Anions sinkt.

Schließlich soll noch erwähnt werden, daß die Bestimmung von $Hg^{\cdot\cdot}$-Ionen in Mercuriverbindungen auf elektromotorischem Wege möglich ist, nämlich mit Hilfe des bekannten Verhältnisses $Hg_2^{\cdot\cdot}/Hg^{\cdot\cdot}$ = konst und des Potentialsprunges zwischen Quecksilber und der Mercurisalzlösung, der auf dem von Luther (S. 561) angegebenen Wege indirekt bestimmbar ist; s. das für $HgCl_2$ durchgerechnete Beispiel.

Die von Ogg[90]) ausgeführte Messung der Konzentrationskette mit verschiedenen Ionenkonzentrationen nämlich:

Hg	konz. Mercuronitrat	verd. Mercuronitrat	Hg

erbrachte auch auf elektrochemischem Wege (s. S. 553) den wichtigen Nachweis der Zweiwertigkeit des Mercuroions. Ogg benutzte als Elektrolyt eine Lösung von Mercuronitrat in verdünnter Salpetersäure, um die Hydrolyse des ersteren zurückzudrängen.

Die EMK der Kette ist: $\frac{0{,}058}{n} \log \frac{c_1}{c}$, wo c_1, c die Konzentrationen des Mercurosalzes, n die Wertigkeit des Mercuroions bedeutet. Waren nun letztere einwertig, so sollte die EMK derartig zusammengesetzter Kombinationen: 0,058 sein, da $\frac{c_1}{c} = 10$ gewählt wurde. Im Falle der Zweiwertigkeit sollte die EMK = 0,029 sein; letzteres entschied der Versuch:

					EMK
a)	Hg	$\frac{{}^1/_5\, Hg_2(NO_3)_2}{2}$ $^1/_{10}\, HNO_3$	$\frac{{}^1/_{50}\, Hg_2(NO_3)_2}{2}$ $^1/_{10}\, HNO_3$	Hg	0,0266
b)	Hg	$\frac{{}^1/_{10}\, Hg_2(NO_3)_2}{2}$ $^1/_{10}\, HNO_3$	$\frac{{}^1/_{100}\, Hg_2(NO_3)_2}{2}$ $^1/_{10}\, HNO_3$	Hg	0,0274
c)	Hg	$\frac{{}^1/_{100}\, Hg_2(NO_3)_2}{2}$ $^1/_{10}\, HNO_3$	$\frac{{}^1/_{1000}\, Hg_2(NO_3)_2}{2}$ $^1/_{10}\, HNO_3$	Hg	0,0290
d)	Hg	$\frac{{}^1/_{1000}\, Hg_2(NO_3)_2}{2}$ $^1/_{10}\, HNO_3$	$\frac{{}^1/_{10000}\, Hg_2NO_3}{2}$ $^1/_{10}\, HNO_3$	Hg	0,0304

Die im letzten Falle beobachtete, etwas höhere EMK deutet vielleicht darauf hin, daß in sehr hohen Verdünnungen die zweiwertigen Komplexionen $Hg_2^{\cdot\cdot}$ einen Zerfall in die einwertigen Ionen $Hg^{\cdot}$ erleiden.

Es fehlt allerdings der Nachweis, daß nicht durch die zugesetzte Salpetersäure, die bei den Versuchen c und d in großem Überschuß zugegen ist, die Konzentration der Mercuroionen z. T. auch durch Komplexbildung stark zurückgedrängt wird. Tatsächlich ist auch bei einigen Metallnitraten, wie Uranylnitrat, Tendenz zur Komplexsalzbildung zu beobachten (Ley, unveröffentlicht).

Eine andere Art von Konzentrationsketten, die Amalgamketten, werden im Kap. Amalgame, S. 569, besprochen.

IV. Freie Bildungsenergie der Mercuroverbindungen. Die in verhältnismäßig wenigen Fällen der Bestimmung zugängliche Größe der freien Energie[91]) ermittelte Bugarszky bei Bildung einer Anzahl schwer löslicher Quecksilberverbindungen, wie Hg_2Cl_2, Hg_2Br_2, Hg_2S etc. Die Bestimmung der freien Energie ist wichtig, weil diese Größe — nicht wie früher angenommen die Wärmetönung — ein Maß für die Tendenz eines chemischen Systems, sich in ein anderes umzuwandeln ist.

In der Helmholtzschen Fassung lautet die Beziehung zwischen der Abnahme der freien Energie F, der Gesamtenergie U, und der absoluten Temperatur T: $F - U = T \cdot \frac{dF}{dT}$.

Die Bildung der unlöslichen Quecksilberverbindung ging nun in einer Kette von geeigneter Form vor sich; die hierbei gewonnene elektrische Energie = E ist dann der Abnahme der freien Energie gleich: $E - U = T \cdot \frac{dE}{dT}$; nennt man $-T \cdot \frac{dE}{dT} = -T \cdot \frac{dF}{dT} = G$ die gebundene Energie des Systems, so ist $U = G + F$.

Werden U und F bezw. E in kalorischem Maß (in cal) ausgedrückt so sind

$$F = n \cdot 23117 \cdot E \text{ und } G = -n \cdot 23117\, T \cdot \frac{dE}{dT}$$

aus den beobachteten Werten T, E und $\frac{dE}{dT}$ der direkten Messung zugänglich (n bedeutet die Anzahl der elektrochemischen Äquivalente).

Es wurden Ketten von folgendem Typus gewählt:

$$Hg \mid Hg_2X_{2\,fest}\ 0{,}01\ KX \mid 0{,}01\ KY\ Hg_2Y_{2\,fest} \mid Hg.$$

Der chemische Prozeß, welcher bei Betätigung des Elements in demselben vor sich geht, ist:

$$Hg_2X_{2\ fest} + 2\,KY = Hg_2Y_{2\ (fest)} + 2\,KX,$$

wenn $Hg \mid Hg_2X_2$ Kathode ist. Fließt der Strom von $Hg \mid Hg_2X_2$ zu $Hg \mid Hg_2Y_2$, dann spielt sich in der Kette die Reaktion: $Hg_2Y_{2\,fest} + 2KX = Hg_2X_{2\,fest} + 2KY$ ab. Zur Vermeidung von Potentialdifferenzen, welche infolge Berührung der Flüssigkeiten KX und KY entstehen können, wurde KX bezw. KY in einer konzentrierten Lösung eines indifferenten Elektrolyten KZ gelöst, welcher auch zwischen die beiden Einzelelektroden geschaltet wurde.

Als Beispiel sei die Kette:

$$Hg \mid \underbrace{Hg_2Cl_2\ 0{,}01\ KCl}_{nKNO_3} \overrightarrow{\mid n\text{-}KNO_3 \mid} 0{,}01\ \underbrace{K_2SO_4\ Hg_2SO_4}_{nK_2SO_4}\ Hg$$

genannt; der Strom fließt im Element im Sinne des Pfeils; die in der Kette vor sich gehende Reaktion ist: $Hg_2SO_{4\,fest} + 2\,KCl = Hg_2Cl_{2\,fest} + K_2SO_4$.

Beobachtet wurde bei

T =	43,5° C	18,7°	0°
E =	0,2857	0,3015	0,3131 Volt
$\frac{dE}{dT}$ =		— 0,000633	— 0,000621

Daraus berechnet sich: F = 13940, G = 8440. Folglich $F + G = U = 22380$, während die von Varet beobachtete Wärmetönung der Reaktion:

$$Q = 23339 \text{ cal war.}$$

Mit zwei Ausnahmen, nämlich bei den Ketten:

$$Hg \mid \underbrace{Hg_2Cl_2\ 0{,}01\ KCl}_{\substack{nKNO_3 \\ 0{,}002\ HNO_3}} \mid nKNO_3 \mid \underbrace{0{,}01\ Hg_2(NO_3)_2}_{\substack{nKNO_3 \\ 0{,}002\ HNO_3}} \mid Hg$$

$$\text{und } Hg \mid \underbrace{Hg_2Cl_2\ 0{,}01\ KCl}_{nKNO_3} \mid nKNO_3 \mid \underbrace{0{,}01\ KSH\ HgS}_{nKNO_3} \mid Hg,$$

wo größere Abweichungen stattfanden, gibt die Summe der experimentell bestimmten Werte F und G mit guter Annäherung den Wert der Wärmetönung der Reaktion wieder. Von besonderem Interesse ist die Kette:

$$Hg \mid \underbrace{Hg_2Cl_2\ 0{,}01\ KCl}_{nKNO_3} \mid nKNO_3 \mid \underbrace{0{,}01\ KOH\ Hg_2O}_{nKNO_3} \mid Hg,$$

bei welcher der den Strom liefernde chemische Prozeß: $Hg_2Cl_2 + 2\,KOH = Hg_2O + H_2O + 2\,KCl$ endotherm ist: $Q = -3280$; hier ist die Änderung der freien Energie ungefähr 2 mal so groß als die der gesamten und dem Vorzeichen nach entgegengesetzt. $F = 7566$; $G = -11276$; $F + G = 3710$ cal.

Gerade letztere Reaktion beweist schlagend, daß nur die Abnahme der freien Energie als Maß für die Affinitätskräfte gelten kann und den Sinn chemischer Vorgänge bestimmt.

Die mit Hilfe der verschiedenen Ketten ermittelten Werte der freien Bildungsenergien sollen im speziellen Teile bei den einzelnen Verbindungen aufgeführt werden.

V. Normalelektroden. Zur Messung einzelner Potentialsprünge bedient man sich nach dem Vorschlage Ostwalds der sog. Kalomelelektrode, bestehend aus Hg, Hg_2Cl_2 in $^1/_1$ n oder $^1/_{10}$ nKCl-Lösung. Als wahrscheinlichsten Wert der Potentialdifferenz: Hg, Hg_2Cl_2, $^1/_1$ nKCl setzt man nach den Messungen von Paschen und Ostwald — 0,56 Volt, für die Elektrode Hg, Hg_2Cl_2 $^1/_{10}$ nKCl: — 0,616 Volt. Die Konstanz der Kalomelelektrode sowie der Einfluß etwaiger Verunreinigungen des Quecksilbers sowie des Elektrolyten auf die EMK sind von Coggeshall[92]) untersucht. Eine eingehende Studie über die Elektrode sowie besonders über den Temperaturkoeffizienten des Potentials veröffentlichte Richards.[93]) Es wurden je zwei Elektroden von der Form Hg, Hg_2Cl_2, MCl_n hergestellt, die Temperatur der einen Elektrode variiert und die EMK dieser Kombination gemessen. Als Elektrolyte: MCl_n kamen verdünnte Salzsäure, sowie verschiedener Chloride ein- und mehrwertiger Metalle in mehreren Konzentrationen zur Anwendung. Dabei erwiesen sich die „Dezinormalelektroden" (KCl = $^1/_{10}$ norm.) als die zweckmäßigsten, da sich dieselben schnell mit der Temperatur einstellten. Die „Normalelektroden" (KCl = 1 norm.) sind nach Richards weniger zu empfehlen, da bei diesen eine Nebenreaktion, nämlich die Zersetzung des Kalomels: $Hg_2Cl_2 = Hg + HgCl_2$ besonders störend auftritt. Es wurde hierbei noch konstatiert, daß diese Nebenreaktion mit steigender Temperatur stärker hervortritt. (Siehe jedoch hierzu Ostwald-Luther, Messungen. S. 383.)

In der folgenden Tabelle sind einige von Richards unter verschiedenen Bedingungen ermittelte Koeffizienten angegeben.

Temperatur 0 und 30°.
Temperaturkoeffizient mit

	normaler —	$^1/_{10}$ n —	$^1/_{100}$-n-Lösung
HCl	0,00033	0,00054	0,00066
LiCl	0,00063	0,00083	0,00100
NaCl	0,00056	0,00078	0,00095
KCl	0,00061	0,00079	0,00094
$BaCl_2$	0,00053	0,00073	0,00092
$CdCl_2$	0,00069	0,00082	0,00097

Somit nehmen die Temperaturkoeffizienten mit steigender Verdünnung zu, ferner ist ein Einfluß des Kations der gelösten Elektrolyte bemerkbar. Es gelang weiter, die von der Natur und der Konzentration des umgebenden Elektrolyten herrührenden Einflüsse auch theoretisch klar zu stellen. Mit Benutzung der Nernstschen Theorie wurde für den Temperaturkoeffizienten die Formel abgeleitet:

$$\frac{d\pi}{dT} = \frac{R}{E_0} \cdot \ln \frac{P}{p} = 0{,}00198 \log^{10} \frac{P}{p},$$

wo π die Potentialdifferenz, R die Gaskonstante = 1,96 × 4,24 Volt-Coul. P den Lösungsdruck des Chlors in der Elektrode, p den osmotischen Druck der Cl-Ionen in dem zugesetzten Elektrolyten bedeuten. P wurde mit Hilfe zweier experimentell bestimmter Werte $\frac{d\pi}{dT}$ (aus der $\frac{n}{100}$ KCl und $\frac{n}{100}$ NaCl) berechnet.

Im allgemeinen war die Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung gut. Salzsäure sowie Chlorammonium nahmen eine anomale Stellung ein, indem die dabei erhaltenen Temperaturkoeffizienten des Elektrodenpotentials von ganz anderer Ordnung als die bei den übrigen Salzen erhaltenen waren. Weiteres über Normalelektroden s. in der Studie von L. Sauer.[94])

VI. Normalelemente. Die Möglichkeit, das Metall in einfacher Weise in chemisch reinem Zustande zu erhalten, sowie die natürliche Bildung einer ideal reinen, oxydfreien Oberfläche machen das Quecksilber besonders als Elektrodenmaterial in Normalelementen geeignet. Von diesen sollen genannt werden:

1. Das Clarkelement; bestehend aus Zink (oder etwa 10 prozentiges Zinkamalgam), Zinksulfat, Quecksilberoxydulsulfat, Quecksilber. Über Herstellung siehe Jaeger und Kahle.[94a]) EMK bei 15° = 1,4328 Volt. Temperaturkoeffizient ersichtlich aus der Beziehung (Jaeger):

$$EMK_t = 1{,}4328 - 0{,}00119\,(t - 15) - 0{,}000007\,(t - 15)^2 \text{ Volt.}$$

s. a. Callendar und Barnes.[94b]) Obige Bezeichnung ist gültig in dem Intervall von etwa 10° bis 30°.

2. Das Cadmiumelement; bestehend aus Cadmium (besser 10—13 prozentigem Cadmiumamalgam), Cadmiumsulfat (gesättigte Lösung mit überschüssigen Kristallen), Mercurosulfat, Quecksilber. Über Herstellung s. Jaeger und Kahle.[95]) EMK bei 20° = 1,0186 Volt.

$$EMK_t = 1{,}0186 - 0{,}000038\,(t - 20^0) - [0{,}0_6 65\,(t - 20)^2] \text{ Volt.}$$

Über Konstanz und Reproduzierbarkeit s. besonders Jaeger und Lindeck.[96])

2a. Das von der Weston-Co. hergestellte Cadmiumelement unterscheidet sich von dem vorigen Elemente dadurch, daß es eine bei 4° gesättigte Cadmiumsulfatlösung enthält. Die EMK dieses Elements ist praktisch als von der Temperatur unabhängig anzusehen und beträgt 1,0190 Volt.

3. Das Helmholtzsche Kalomelelement. Dasselbe wird zweckmäßig nach Ostwald[97]) aus Quecksilber, Kalomel, Zinkchloridlösung vom spez. Gew. 1,409 und amalgamiertem Zink aufgebaut. Das Element hat bei 15° ca. 1 Volt Spannung, sein Temperaturkoeffizient ist sehr klein: 0,00007 Volt pro Grad.

Näheres über Spannungsnormalen s. W. Jaeger, Die Normalelemente. Halle 1902, ferner Ostwald-Luther, Messungen.

VII. Leitfähigkeitsmessungen. Schließlich mögen noch einige Messungen der Leitfähigkeit von Mercuro- und Mercurisalzen Platz finden, durch welche Beiträge zur Konstitution dieser Salzlösungen geliefert sind.

Durch Bestimmung der äquiv. Leitfähigkeit des Mercuronitrats lieferte Ogg[98]) wiederum den Beweis, daß die Mercuroionen zweiwertig sind. Er machte dabei von dem Ostwaldschen Satze Gebrauch, daß sich die äquivalente Leitfähigkeit analog gebauter Salze in gleichen Verdünnungsintervallen um gleiche Beträge ändert. Er verglich die äquivalenten Leitfähigkeiten λ von $Hg_2(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $AgNO_3$ bei den Verdünnungen $v = 5$ und $v = 250$ und berechnete daraus die prozentische Zunahme der Leitfähigkeit in diesem Intervall: $\triangle$ ($t = 18^0$).

	λ für $\frac{Hg_2(NO_3)_2}{2}$	$\frac{Pb(NO_3)_2}{2}$	$AgNO_3$
$v = 250$	69,58	102,16	84,04
$v = 5$	51,85	76,82	63,55
$\triangle$	34 Proz.	33 Proz.	27 Proz.

Alle drei Nitrate waren in 0,1 norm. HNO_3 gelöst. Das Resultat ist das erwartete.

Der Unterschied in der Dissoziation der Mercurisalze von Sauerstoff- und Nichtsauerstoffsäuren, welcher sich scharf in den Leitfähigkeitswerten ausprägt, wurde schon S. 556 hervorgehoben.

Die Messung der Leitfähigkeit des Mercuriperchlorats $Hg(ClO_4)_2$ läßt sich benutzen, um die sehr starke Hydrolyse der Mercurisalze mit starken, einbasischen Säuren angenähert zu berechnen, da dieses Salz fast das einzige ist, welches selbst bei hohen Verdünnungen keine basischen Salze ausscheidet.[99])

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß sich die Leitfähigkeiten der Mercuri-Sauerstoffsalze in dieselbe Reihenfolge einordnen wie diejenigen der freien Säuren selbst, was aus folgender Tabelle ersichtlich ist (Λ in rez. Ω bei 25°).[99])

v	$(C_2H_5CO_2)_2Hg$	$C_2H_5CO_2H$	$(CH_3CO_2)_2Hg$	CH_3CO_2H	$(ClCH_2CO_2)_2Hg$	$ClCH_2CO_2H$
	Λ		Λ		Λ	
32	5,54	7,8	5,7	9,2	30,2	77,2
64	8,08	11,6	8,6	12,9	46,9	103,2

Diese Erscheinung erklärt sich teils aus der Hydrolyse der Salze, teils daraus, daß das Anion die elektrolytische Dissoziation der Mercurisalze be-

einflußt. $Hg^{\cdot\cdot}$-Ion verhält sich demnach hinsichtlich der Dissoziation seiner Salze dem Wasserstoff analog. (Ähnliches ist bei den Magnesiumsalzen angedeutet, sowie bei den Uranylsalzen aufgefunden worden, s. d.)

Die Leitfähigkeitswerte wurden bei den betreffenden Verbindungen aufgeführt.

S. a. Grotrian und Wershofen (Ann. d. Phys. u. Chem. 18, 1803), ferner die Zusammenstellung in Kohlrausch-Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte; Leipzig 1898.

Physiologisches etc. Quecksilber und die meisten Quecksilberverbindungen sind für den tierischen und pflanzlichen Organismus, besonders für manche Mikroorganismen, heftige Gifte.

Die Giftwirkung vieler Quecksilbersalze beruht höchstwahrscheinlich darauf, daß die Eiweißsubstanzen der Zellen durch die Quecksilberverbindungen koaguliert werden, worauf jene dann absterben.

Die desinfizierende Wirkung der Mercurisalze (Wirkung auf die Mikroorganismen, Bakterien) ist, wie Paul und König gefunden haben, jedenfalls zum Teil eine spezifische Wirkung des Quecksilberions; es desinfizieren die Mercurihalogene nach Maßgabe ihres Dissoziationsgrades.

Die Vergiftung kann entweder eine chronische (meist in technischen Betrieben vorkommende) oder akute sein.

Was das durch die Einführung von Quecksilberpräparaten in den menschlichen Organismus hervorgerufene Vergiftungsbild betrifft, so sind die sich allmählich einstellenden Erscheinungen etwa folgende: Die ersten Symptome sind Stomatitis und Speichelfluß, Rötung des Zahnfleisches sowie Lockerung der Zähne, sodann Absonderung größerer Mengen Speichel, Epithelmaceration und Geschwürsbildung. Bei schwereren Formen kommt es zu Periostitis und Nekrose des Kiefers, Kollaps und Tod. In einigen Fällen treten Reizungen des Knochenmarks und daher Störungen der Blutbildung auf. Charakteristisch ist noch die Wirkung auf das Nervensystem, die in Kopfschmerzen, Tremor, Palpitation und Schlaflosigkeit besteht. Bei chronischen Vergiftungen tritt häufig sog. Erethismus mercurialis auf. Endlich erhöht Quecksilbervergiftung die Disposition zu Phthise und Nephritis.

Den meisten löslichen Quecksilberverbindungen wie Sublimat, Quecksilberjodid kommen ferner örtlich stark ätzende Wirkungen zu.

Außer diesen allgemeinen Erscheinungen treten bei Vergiftung mit gewissen Organoquecksilberverbindungen wie Quecksilberdimethyl etc. sowohl bei Tieren wie Menschen noch schwere Nervenaffektionen und Wirkungen auf das Zentralnervensystem auf, die meistens bis zur völligen Verblödung des Individuums führen; der Tod tritt nach längerem Siechtum und chronischen Verdauungsstörungen ein. Charakteristisch ist, daß diesen schweren Erscheinungen eine in zwei beobachteten Fällen wochenlange Latenzperiode vorauf geht. (Vergl. P. Hepp, Arch. f. experim. Pathologie **23**, 91.)

Quecksilber und seine Präparate finden ihre Hauptanwendung als Antisyphilitikum, besonders bei den Sekundärerscheinungen dieser Krankheit. Einige Quecksilberpräparate leisten ferner als Antiphlogistikum bei Entzündung seröser Häute gute Dienste. Calomel dient als Abführmittel namentlich bei Infektionskrankheiten.

Bei der Resorption der Quecksilberverbindungen spielen Eiweiß und Chlornatrium eine große Rolle.

Die wichtigsten offizinellen Quecksilberpräparate sind Hg (in Form von

Salben, graue Salbe), $HgCl_2$, HgJ_2, $Hg(CN)_2$, $HgO \cdot Hg(CN)_2$, $Hg_2(NO_3)_2$, Hg_2Cl_2, Hg_2J_2, HgO, $HgCl \cdot NH_2$, HgS; von organischen Quecksilberverbindungen sind zu erwähnen: Mercuri-Oleinat, Mercuro-Tannat, Quecksilber-Salizylsäure, Thymol-Quecksilberacetat. Einige organische Quecksilberverbindungen wie Quecksilberäthylchlorid, Quecksilbersuccinimid sowie einige Quecksilberpeptone haben die Eigenschaft, Eiweiß nicht zu fällen. Weiteres s. z. B. Kobert, Toxikologie.

Die Amalgame. Fast alle Metalle haben die Eigenschaft, sich mehr oder weniger leicht in Quecksilber zu lösen. Die je nach dem Prozentgehalt und der Natur des gelösten Metalls entweder flüssigen oder festen Legierungen wurden früher allgemein Amalgame genannt. [Zweckmäßiger erscheint es aber, diese Bezeichnung für gewisse aus den Quecksilberlösungen der Metalle isolierbare, nach festen stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzte, meist schön kristallisierte Stoffe zu reservieren, welche nach neueren Untersuchungen als chemische Verbindungen zwischen Quecksilber und den Metallen Hgx Mey angesehen werden müssen.]

Zu dieser Erkenntnis gelangte man erst nach vielen Vorarbeiten. Die ersten Versuche beschäftigen sich mit der Beziehung zwischen der Zusammensetzung und dem Aggregatzustande der Quecksilberlegierungen bezw. Amalgame und enthalten viele widersprechende Angaben (Böttger[100]), Gay-Lussac und Thénard[101]), Lampadius[102])). Die ersten Amalgame im Sinne obiger Definition erhielten Kraut und Popp.[103]) Es gelang ihnen, auf verschiedenen Wegen gut kristallisierte Verbindungen des K und Na mit Hg zu erhalten, welche sich, unabhängig vom Wege der Darstellung laut Analyse als identisch erwiesen. Sie isolierten die beiden schön kristallisierten Amalgame $NaHg_6$ und KHg_{12}. Siehe auch Crookewitt[104]) und Löwig.[105]) Spätere Versuche von Merz und Weith[106]) förderten die Kenntnis der Natur dieser Stoffe nur unwesentlich. Auf Grund thermochemischer Versuche schloß Berthelot[107]), daß K mit Hg die beiden charakteristischen Verbindungen KHg_4 und KHg_{12} bilde, ferner machten seine Versuche die Existenz einer Verbindung $NaHg_6$ wahrscheinlich. Die flüssigen Amalgame betrachtet Berthelot als Lösungen der festen Amalgame in überschüssigem Quecksilber.

Zustand der Metalle in der verdünnten Quecksilberlösung. Fast alle untersuchten Metalle lösen sich in überschüssigem Quecksilber derart, daß vorwiegend einatomige Molekeln entstehen, oder, was auch der Fall sein kann und wohl noch wahrscheinlicher ist, daß Verbindungen mit dem lösenden Quecksilber entstehen, deren Molekeln mit mehr oder weniger Atomen Hg verbunden nur je ein Atom des gelösten Metalls enthält. Diese Tatsache wurde auf drei verschiedenen Wegen ermittelt.

1. Untersuchung der aus Amalgamen aufgebauten Konzentrationsketten. Von G. Meyer[108]) wurden Konzentrationsketten folgender Art gebildet:

konz. Amalgam   Salzlösung   verd. Amalgam.

Die EMK der Kette ist:

$$\pi = \frac{R}{nF} \cdot T \log \frac{c_1}{c_2}.$$

π bedeutet die beobachtete EMK der Kette, c_1, c_2 die Konzentrationen des Metalles in Amalgam, T die absolute Temperatur, n F die mit einem Mol des Metalls wandernde Anzahl von Elektrizitätseinheiten. Dividiert man letztere Zahl durch $n' \cdot F$, der Anzahl der Elektrizitätseinheiten, welche an

einem g-Atom des Metalls haften (n = der Wertigkeit des Metallions, Zn = 2, Na = 1 etc.), so ergibt sich die Anzahl der Atome im Molekül des in Quecksilber gelösten Metalls.

So wurde z. B. gefunden:

Zinkamalgam in Zinksulfat

t	c_1	c_2	π (beob.)	$\frac{n}{n'}$
11,6	0,003366	0,0001131	0,0419	1,01
58,2	0,002280	0,0000608	0,0474	1,06

Denselben Wert in bezug auf die Größe $\frac{n}{n'}$ lieferten folgende Amalgame:

Cadmiumamalgam in CdJ_2,
Blei- " " $Pb(C_2H_3O_2)_2$,
Zinn- " " $SnCl_2$,
Kupfer- " " $CuSO_4$,
Natrium- " " $NaCl$, Na_2CO_3 und Na_2SO_4.

Später wurde von Schöller[108a]) die Einatomigkeit des Bariums im Bariumamalgam in ganz analoger Weise nachgewiesen. Die Anwendbarkeit der logarithmischen Formel auf die verdünnten Amalgame bedeutet, daß die im Quecksilber gelösten Metalle den Gasgesetzen gehorchen.

Zu demselben Resultat gelangten Richards und Lewis[109]), welche mit etwas verfeinerten Mitteln für Zinkamalgam (bis zu 3 Proz.) und Cadmiumamalgam (bis 1 Proz.) die Anwendbarkeit der Gasgesetze nachwiesen. Sie untersuchten zwei Arten von Konzentrationsketten:

Zn- oder Cd-Amalgam verd.	Zn- oder $Cd\text{-}SO_4$ $^1/_1$ norm.	Zn- oder Cd-Amalgam konz.

und

Zn- oder Cd-Amalgam	Zn- oder $Cd\text{-}SO_4$ $^1/_1$ norm.	Zn- oder Cd-Metall

bei verschiedenen Amalgamkonzentrationen und bei variablen Temperaturen.

Nach einer neueren Untersuchung von Haber[110]) sind jedoch die von Meyer aus der EMK der Konzentrationsketten gezogenen Schlüsse nicht bindend. Macht man nämlich mit Haber die Annahme, daß in der Lösung ein Teil des Quecksilbers mit dem gelösten Metall in Form einer Verbindung $Me_n\ Hg_m$ vorhanden ist, so muß bei der Betätigung des Amalgamelements auch ein Transport von Quecksilber aus einem Amalgam in das andere berücksichtigt werden, wodurch die Formel für die EMK eine andere wird. Da jedoch der Unterschied zwischen den nach der neuen und der Meyerschen Formel berechneten EMK innerhalb der Fehlergrenzen liegt und die Frage nach der Existenz von bestimmten Hydrargyraten ebensowenig gelöst ist wie die der Hydrate in den Lösungen der Salze, so sei nur an dieser Stelle auf die wichtigen Haberschen Entwickelungen verwiesen.

2. Dampfdruckerniedrigung des Quecksilbers durch gelöste Metalle. Die Einwertigkeit der meisten Metalle im Zustande der verdünnten Lösung in Quecksilber erkannte ferner Ramsay[111]) durch Bestimmung der Dampfdrucke dieser Lösungen. Wie bei anderen Medien ergab sich stets eine Depression des Dampfdrucks des Quecksilbers, nachdem die Metalle

darin gelöst waren. Die aus den Depressionen berechneten Molekulargewichte erwiesen sich bei

Li, Mg, Zn, Cd, Ga, Sn, Pb, Bi, Ag, Au

ziemlich identisch mit den Atomgewichten. Ein merkwürdiges Verhalten beobachtete Ramsay beim Natrium. In niederen Konzentrationen (0,86 Atome Na auf 100 Atome Hg) war das gefundene Molekulargewicht 21,6; mit Erhöhung der Konzentration gingen die Werte für die scheinbare Molekulargröße wider Erwarten herunter bis auf 15,1, bei 5,35 Atomen Na auf 100 Atome Hg. Nach derselben Seite liegen die Abweichungen, welche Ramsay bei K, Ba und Ca beobachtete. Alle diese Anomalien harren noch einer genügenden Erklärung.[111a]) Mit einem ähnlichen Ergebnis schloß Tammann[112]) seine Arbeit über

3. Gefrierpunktserniedrigungen von Quecksilber durch gelöste Metalle ab. Aus den beobachteten Depressionen und der aus der Schmelzwärme des Quecksilbers nach der van't Hoffschen Formel berechneten molekularen Gefrierpunktserniedrigung wurden in bekannter Weise die Molekulargrößen bestimmt und bei Na, Tl und Sn mit den Atomgewichten in annähernder Übereinstimmung gefunden. Diese Resultate lassen uns demnach keinen Augenblick über den Zustand mancher in Quecksilber gelösten Metalle im Zweifel, sowie darüber, daß auf diese Lösungen, falls sie verdünnt sind, die für diese Systeme überhaupt gültigen Gesetze anwendbar sind.

In der Folgezeit beschäftigten sich wichtige Arbeiten mit der Natur der eigentlichen, d. h. festen, durch Kristallform wohldefinierten Amalgame, ob man es mit wirklichen chemischen Verbindungen oder bloß mit isomorphen Mischungen zu tun habe.

Natur der festen Amalgame.

a) Untersuchungen von Kerp. Dieses Problem wurde zuerst von Kerp[113]) in Angriff genommen, welcher genaue Löslichkeitsbestimmungen bei einigen Amalgamen ausführte. Am genauesten wurde Natriumamalgam in dieser Richtung untersucht. Durch Zusammenschmelzen von Natrium und Quecksilber wurde ein etwa 3prozentiges Amalgam dargestellt und dessen Löslichkeit in Quecksilber bei verschiedenen Temperaturen ermittelt, wobei sowohl der feste Bodenkörper (Amalgam) als auch die überstehende Lösung analysiert wurde. Das Ergebnis dieser Versuche war, daß innerhalb eines großen Temperaturintervalls (0^0—100^0) ein und derselbe Bodenkörper $NaHg_5$ erhalten bleibt. Wenn auch die Zusammensetzung des Bodenkörpers in dem anfänglichen Intervall (0^0—40^0) nicht richtig angegeben — hier ist das schon von Kraut und Popp analysierte Amalgam $NaHg_6$ beständig —, so liegt doch in diesem Befunde der erste exakte Nachweis des Natriumamalgams als wirklichen chemischen Individuums.

Hinsichtlich der Molekularstruktur dieses Körpers erscheint Kerp die Annahme am plausibelsten, daß dem Amalgam eine chemische Verbindung von Quecksilber und Natrium zugrunde liegt, z. B. Na_2Hg resp. NaHg, welche mit Kristallquecksilber das eigentliche Amalgam $Na_2Hg + 9Hg$ resp. $NaHg + 4Hg$ bildet, ein Vorgang, der sofort an die Hydratbildung mancher Salze erinnert. Es lag deshalb die weitere Untersuchung nahe, ob analog manchen Hydraten bei Überschreitung einer gewissen Temperatur eine Änderung der Zusammensetzung des Bodenkörpers etwa in dem Sinne erfolgt, daß ein Hg-reicheres Amalgam als neuer Bodenkörper mit anderem Beständigkeitsintervall auftritt, was bei fortgesetzter Löslichkeitsbestimmung als

Knick in der Löslichkeitskurve zum Ausdruck kommt. In einer zweiten Arbeit[114]) werden von Kerp gemeinschaftlich mit Böttger die Löslichkeitsbestimmungen bei Amalgamen fortgesetzt und die hierbei erhaltenen Resultate im Sinne der Phasenlehre gedeutet. Nach dieser sind die flüssigen Lösungen der Metalle in Quecksilber Systeme mit zwei Freiheitsgraden: Temperatur und Zusammensetzung der Phase. Wird nun eine der Freiheiten geändert, bis der Zustand metastabil und schließlich ausgelöst wird, so wird sich eine neue Phase bilden, die entweder den einen Bestandteil des flüssigen Amalgams oder beide nach bestimmten oder wechselnden Verhältnissen enthalten kann. Die bei diesen verschiedenen Möglichkeiten in Betracht kommenden Erscheinungen werden eingehend diskutiert und durch eine graphische Darstellung schematisch erläutert. Es war so möglich, jede in dem Gleichgewichtszustande: festes Amalgam $\rightleftarrows$ flüssige Lösung des Metalles in Hg auftretende Phase genau zu fixieren, zu entscheiden, ob sich die betreffende Phase durch ihre Konstanz trotz Änderung der Freiheiten des Systems als chemisches Individuum charakterisiert und wo das Existenzgebiet desselben liegt.

Die Löslichkeitsversuche wurden über ein großes Temperaturgebiet meist 0^0—100^0 ausgedehnt und sowohl mit übersättigten als auch mit ungesättigten Lösungen der Metalle in Quecksilber vorgenommen.

Zur Untersuchung gelangten von den Amalgamen der Alkalimetalle Natrium-, Lithium-, Kalium- und Rubidiumamalgam, von den Erdalkalien wurden Strontium und Barium, von anderen Metallen Zink und Cadmium auf ihre Amalgambildung untersucht. Die genaueren Angaben über Löslichkeitsbestimmungen werden im speziellen Abschnitt mitgeteilt, hier mögen nur die wichtigeren allgemeineren Ergebnisse der Kerp-Böttgerschen Arbeit Platz finden.

Amalgame der Alkalimetalle. Mit zunehmendem Verbindungsgewicht der Alkalimetalle nimmt die Löslichkeit in Queksilber zu. Natrium und Lithium bilden quecksilberarme, feste Amalgame: $NaHg_6$, $NaHg_5$, $LiHg_5$, wovon $LiHg_5$ und $NaHg_5$ in der Kristallform übereinstimmen. K und Rb vermögen sich mit Quecksilber zu Hg-reicheren Amalgamen zu vereinigen wie KHg_{14}, KHg_{12}, $RbHg_{12}$, deren gemeinschaftliche Kristallform der Würfel ist.

α) Natriumamalgame. $NaHg_6$ (welches Kerp in der ersten Abhandlung übersehen) ist in dem Gebiet von 0^0 bis ca. 41^0 beständig, zwischen 40^0—42^0 liegt der Umwandlungspunkt, von dort ab bildet sich das Amalgam $NaHg_5$, das sich erst oberhalb 161^0 in einen Hg-ärmeren Bodenkörper umwandelt.

β) Lithiumamalgam kristallisiert aus reinen Quecksilberlösungen zwischen 0^0 und 100^0 als einzige Phase $LiHg_5$ unverändert aus.

γ) Kaliumamalgame. Die beim Kalium erhaltenen Resultate waren komplizierterer Natur. Zwischen 0^0 und 100^0 scheinen wenigstens zwei kristallisierte Amalgame zu existieren. Vom Amalgam KHg_{14} liegt die obere Existenzgrenze bei etwa 0^0. Von hier ab tritt das Amalgam KHg_{12} auf, dessen obere Existenzgrenze bei der Temperatur 70—73^0 abschließt; an dieses scheint sich die Phase KHg_{10} mit einem sehr kleinen Existenzgebiet anzureihen, wenigstens wurde dieser Körper noch in schön kristallisiertem Zustande aufgefunden. Oberhalb 75^0 scheint der Bodenkörper nicht mehr nach einfachen Verhältnissen zusammengesetzt zu sein, sondern es scheint sich die feste Phase stetig mit der Temperatur zu verändern.

δ) Rubidiumamalgam. Bei diesem von den Verfassern neu dargestellten Amalgam wurden nur zwei Löslichkeitsbestimmungen bei 0^0 und 25^0

gemacht. Es ließ sich nur eruieren, daß innerhalb dieses Intervalls ein Hg-ärmeres Amalgam als $RbHg_{12}$ beständig ist. Es darf vorläufig nur die Existenz von $RbHg_{12}$ als hinlänglich sichergestellt angesehen werden, das unterhalb 0^0 existenzfähig ist.

Amalgame der Erdalkalimetalle. Mit steigendem Atomgewicht nimmt die Leichtigkeit der Bildung und die Beständigkeit der Amalgame zu. Magnesium- und Calciumamalgam sind so zersetzlich, daß Kerp und Böttger vorläufig auf die Untersuchung dieser Stoffe verzichteten. Hingegen konnten bei Strontium- und Bariumamalgam genaue Bestimmungen ausgeführt werden.

a) Strontiumamalgam. In dem Intervall 0^0—30^0 ist das Amalgam $SrHg_{12}$ in Berührung mit flüssigem Amalgam stabil, hieran schließt sich ein Gleichgewichtsgebiet an, bei dem die feste und flüssige Phase beständig ihre Zusammensetzung ändern.

b) Bariumamalgam. Zwischen 0^0 und 100^0 sind zwei Phasen des Amalgams beständig. Von 0^0 bis 30^0 besteht $BaHg_{13}$, von da ab bis 100^0 $BaHg_{12}$.

Zink- und Cadmiumamalgam. Die beiden dem Quecksilber in vielen Beziehungen ähnlichen Metalle Zink und Cadmium besitzen eine weit größere Löslichkeit in jenem als alle übrigen Metalle; Cadmium ist löslicher als Zink.

Die Löslichkeit des Zinks in Quecksilber nimmt in dem Intervall von 0^0—$81,5^0$ mit steigender Temperatur zu. Bei $89,5^0$ sowie bei 99^0 wurden jedoch kleinere Werte der Löslichkeit als bei $81,5^0$ gefunden; außerdem zeigten sich außerordentlich starke Schwankungen in der Zusammensetzung der festen Amalgame in Versuchsreihen, die bei gleicher Temperatur ausgeführt waren, so daß die erhaltenen Zahlen noch keine Deutung zuließen; ähnliches gilt vom Cadmiumamalgam.

Als chemische Verbindungen, d. h. innerhalb eines größeren Temperaturgebietes beständige, feste Phasen in dem Gleichgewichtszustande: festes Amalgam $\rightleftarrows$ gesättigte Lösung des Metalls in Quecksilber sind von Kerp und Böttger demnach folgende Amalgame charakterisiert worden:

$NaHg_6$, $NaHg_5$, $LiHg_5$, KHg_{14}, KHg_{12}, KHg_{10}, $RbHg_{12}$, $SrHg_{12}$, $BaHg_{13}$, $BaHg_{12}$.

„Diese besitzen alle Eigenschaften, welche eine chemische Verbindung charakterisieren: Unveränderliche Zusammensetzung, welche vom Wege der Darstellung unabhängig ist und unveränderliche Eigenschaften, welche von denen der Komponenten verschieden sind — — ferner können die genannten Amalgame aus Quecksilber umkristallisiert werden, sofern dabei die Bedingungen der Temperatur nicht überschritten werden, innerhalb deren sie beständig sind. Allen diesen Verbindungen ist eine charakteristische Kristallform eigentümlich.“

Ein nicht zu leugnender Nachteil der Methode der Löslichkeitsbestimmung ist die Tatsache, daß manche Amalgame nur unvollkommen von den ihnen anhaftenden Mutterlaugen befreit werden können, wodurch natürlich die analytischen Daten sehr unsicher werden; in der Tat haben die gleich zu besprechenden Methoden, welche von dem genannten Mangel frei sind, auch erwiesen, daß die Existenz der quecksilberreichen Amalgame, z. B. KHg_{12}, sehr unwahrscheinlich ist. Vor der Erwähnung dieser Untersuchungen sollen zwei Methoden aufgeführt werden, welche bei der Untersuchung der Hydrate von Salzen treffliche Dienste geleistet, und die von Ogg mit Erfolg auch auf die den Hydraten ähnlichen Amalgame angewandt wurden.

b) Untersuchungen von Ogg. Dieser Forscher[115]) übertrug zunächst die

bekannte von Müller-Erzbach[116]) zur Auffindung von Salzen mit bestimmtem Kristallwassergehalt angewendete Methode auf die Amalgame. Die Methode besteht darin, aus der relativen Geschwindigkeit der Verdunstung von reinem Quecksilber und Amalgam den relativen Dampfdruck des Quecksilbers in dem Amalgam zu ermitteln. Bei bestimmter Konzentration des Amalgams erfährt der relative Dampfdruck eine plötzliche Größenänderung, was auf die Existenz einer bestimmten Verbindung deutet.

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, daß reines Quecksilber und festes Amalgam in kleinen Eimerchen bei 100° nebeneinander im Vakuum verdampft wurden. Jede Stunde wurden die Eimerchen herausgenommen und gewogen. Relativer Dampfdruck $= \frac{\text{Verlust von Quecksilber}}{\text{Verlust von Amalgam}}$. Zu Anfang des Versuchs war die Zusammensetzung der festen Ag-Hg-Legierung $AgHg_{1,}$[illegible] entsprechend. Der Dampfdruck des Quecksilbers war etwas größer als der des Amalgams und blieb ungefähr konstant, bis das rückständige Amalgam die Zusammensetzung Ag_3Hg_4 besaß. In der graphischen Darstellung

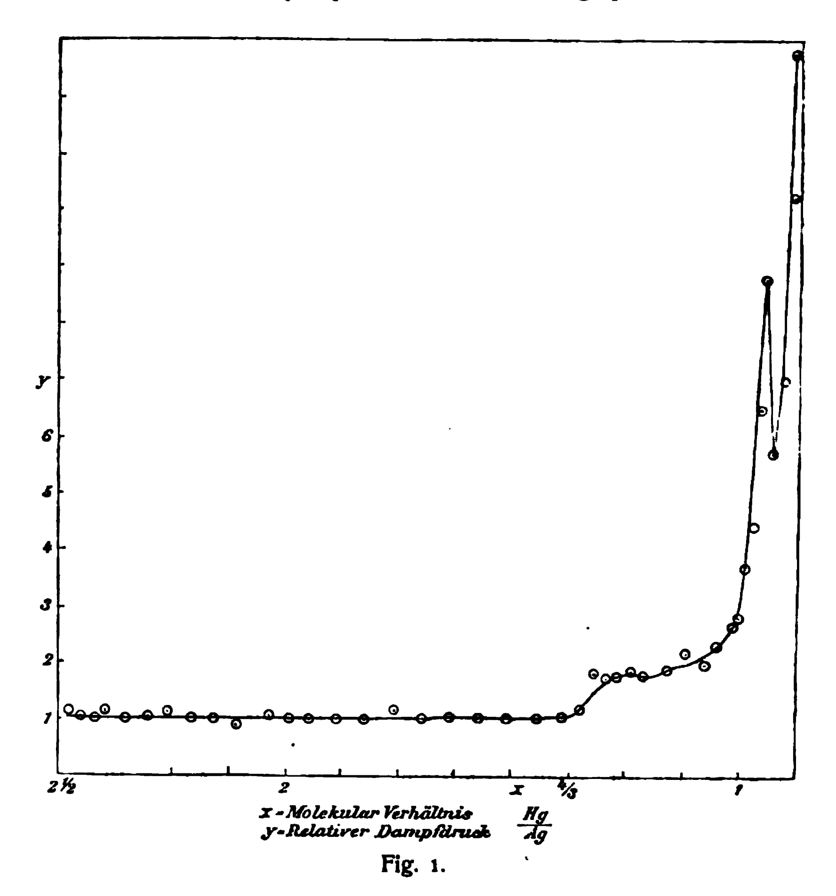


Fig. 1.

(Abszisse = Molekularverhältnis des Silbers zum Quecksilber, Ordinate = relativer Dampfdruck) zeigt sich an dieser Stelle ein wenn auch nicht sehr ausgesprochener Knick. Ein zweiter sehr starker Knick zeigt sich bei der

Zusammensetzung: AgHg. Damit kann die Existenz der Amalgame Ag_3Hg_4 und AgHg als ziemlich sicher angenommen werden.

Das erstere dieser beiden Silberamalgame wurde von Ogg noch auf einem anderen Wege nachgewiesen, indem er wieder von einer bei Untersuchung kristallwasserhaltiger Salze aufgefundenen Regel Gebrauch machte. Durch die Untersuchung von Andreae[117]) wurden folgende Sätze experimentell bewiesen:

1. Die Dissoziationsspannungen zweier Salzmengen mit verschiedenem Wassergehalt sind gleich, wenn letzterer bei beiden oberhalb oder unterhalb einer gewissen Grenze liegt.

2. Die Dissoziationsspannungen zweier Salzmengen von verschiedenem Wassergehalt sind verschieden, wenn der Wassergehalt des einen Salzes oberhalb, der des anderen unterhalb der oben genannten Grenze liegt. Beide Sätze lassen sich in folgendem zusammenfassen: „Die Dissoziationsspannung kristallwasserhaltiger Salze ist diskontinuierlich abhängig vom Zersetzungszustande, d. h. von der Wassermenge, welche als Dampf fortgeht.

Ogg wandte bei dem Silberamalgam die von Andreae benutzte „dynamische Methode" in folgender Form an. In einem zweischenkligen Rohr befand sich in dem einen Schenkel mit Silber gesättigtes Quecksilber, in dem anderen reines Silberpulver. Mehrere derartig beschickter Röhren wurden verschiedene Zeit lang (5—49 Tage) auf 60° erwärmt. Das Silber amalgamiert sich, und das Quecksilber destilliert so lange zum Silber über, bis die Tensionen beider Stoffe gleich geworden sind. Der Gleichgewichtszustand trat ein, wenn die Zusammensetzung des Amalgams der Formel Ag_3Hg_4 entsprach.

Ogg knüpft hieran die Bemerkung, daß diese Methode uns in den Stand setzt, gewisse Amalgame im reinen Zustand frei von überschüssigem Quecksilber darzustellen.

c) Untersuchung von Maey. In ähnlicher Weise wie Berthelot (s. S. 557) die Änderung der Wärmetönung beim Zusammentreffen wechselnder Mengen von Quecksilber und Alkalimetall benutzte, um auf die Existenz bestimmter Verbindungen zwischen beiden Elementen zu schließen, studierte Maey[118]) mit derselben Absicht die spezifischen Volumina der Kompositionen von Quecksilber und einigen Alkalimetallen. Es gelang ihm, diese physikalische Konstante innerhalb bestimmter und begrenzter Temperaturintervalle als lineare Funktion der Zusammensetzung der Legierung darzustellen, wodurch ein aus mehreren geraden Stücken bestehender Kurvenzug erhalten wurde. Eine einfache Rechnung ergab, welchen molekularen Verhältnissen zwischen Quecksilber und dem anderen Bestandteil die Schnittpunkte (Knicke) je zweier aneinander stoßender Geraden der Volumkurve entsprach. So machte Maey die Existenz folgender Amalgame wahrscheinlich:

$KHg_{11} \cdot KHg_6 \cdot KHg_3 \cdot KHg_2 \cdot KHg$
$NaHg_5 \quad NaHg_2 \quad NaHg \quad Na_3Hg$
$LiHg_6 \quad LiHg_3 \quad LiHg \quad Li_3Hg.$

Diese Methode ist beachtenswert, weil sie gestattet, alkalireiche Amalgame unter gewöhnlichen Verhältnissen der Temperatur zu untersuchen. In der Auffassung der Konstitution der Amalgame teilt Maey die Ansicht Kerps, indem er die Amalgame ebenfalls mit den Salzhydraten vergleicht.

Ferner sei die

d) Untersuchung von Kurnakow erwähnt[119]), welcher die Schmelztemperaturen einer Reihe von Legierungen des K und Na mit Quecksilber unter-

suchte. Die erhaltenen Resultate wurden graphisch dargestellt (s. beisteh. Fig.), indem als Abszissen die Zusammensetzungen der Legierungen in Atomprozenten Hg, als Ordinaten die zugehörigen Schmelztemperaturen aufgetragen wurden. Es resultierten sowohl für die Kalium- als auch für die Natriumlegierung zwei aus mehreren einzelnen Zügen zusammengesetzte Kurvenbilder, welche beide durch ein ausgezeichnetes Temperaturmaximum charakterisiert waren. Die Na-Legierung hatte ein solches bei 346°, die K-Legierung bei 269,7°. Diesen entsprechen Verbindungen von der Formel $NaHg_2$ resp. KHg_2. In diesem Maximalpunkte der Löslichkeitslinie treffen sich von links und rechts verlaufend zwei Kurven, welche einerseits die Schmelzpunkterniedrigung des $NaHg_2$

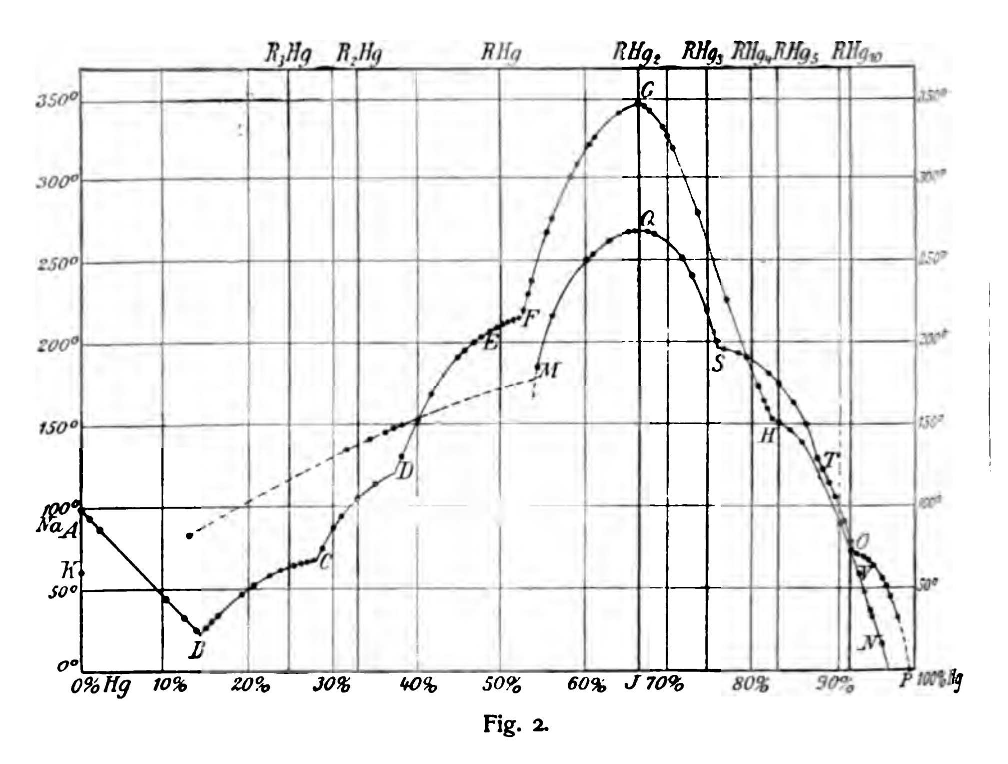


Fig. 2.

durch Zusatz von Na, andererseits durch Zusatz von Hg zum Ausdruck bringen.

Diesen letzteren beiden Linien schließen sich weiter links und rechts mehrere mit deutlichen Knicken ineinandergreifende Kurven an. Den Knicken entsprechen Übergangspunkte, aus deren Vorhandensein auf die Existenz bestimmter Verbindungen $Na_x\ Hg_y$ resp $K_x\ Hg_y$ geschlossen wird.

Für die Na-Legierung wurden z. B. folgende Übergangspunkte (t) beobachtet, auf welche folgende Atomverhältnisse Na : Hg stimmen:

t:	21,25°	67°	209,7°	218°	246° (Max.)	155°
Na : Hg:	5,69 : 1	2,56 : 1	1,02 : 1	1 : 1,1	1 : 2	1 : 4,57

Kurnakow schließt aus seinen Untersuchungen auf das Vorhandensein folgender Amalgame:

Natrium	Kalium
NaHgn n<2,5	
NaHg	KHg
NaHgn 2>n>1	
$NaHg_2$	KHg_2
NaHgn 5>n>2 ($NaHg_3$)	KHgn 3,28>n>1 (KHg_3)
$NaHg_5$ (oder $NaHg_6$)	KHgn 6,3>n>3,28 (KHg_5 oder KHg_6)
	KHgn 10,5>n>6,3 (KHg_{10}).

Die Resultate der Untersuchungen von Kerp-Böttger, Maey und Kurnakow weichen in verschiedenen Punkten voneinander ab, was zum Teil durch die schon erwähnten der von Kerp-Böttger benutzten Methode anhaftenden Mängel bedingt wird.

Die Frage nach der Zusammensetzung der Natriumamalgame ist anscheinend durch eine Untersuchung Schüllers[120]) endgültig gelöst, welcher ebenfalls das Schmelzpunktsdiagramm der Na-Hg-Gemische genau untersuchte und dabei die von Tammann ausgearbeitete Methode in Anwendung brachte. Die Resultate dieser Untersuchung, die hier nicht mehr ausführlich berücksichtigt werden konnte, stimmen im wesentlichen mit denen Kurnakows. Schüller, welcher durchwegs etwas höhere Schmelzpunkte erhalten, schließt aus dem Schmelzpunktsdiagramm auf folgende Verbindungen:

$$NaHg_4 \cdot NaHg_2 \cdot Na_{12}Hg_{13} \cdot NaHg \cdot Na_3Hg_2 \cdot Na_5Hg_2 \cdot Na_3Hg.$$

Kurnakows Untersuchungen sind von N. A. Puschin[120a]) fortgesetzt und auf die Amalgame der Schwermetalle ausgedehnt worden, bei denen die Ergebnisse früherer Forschungen besonders widersprechend waren. Die Schmelzpunktskurven der Gemische des Quecksilbers mit Blei, Zinn, Wismut, Cadmium und Zink weisen insofern untereinander große Ähnlichkeit auf, als keine derselben charakteristische Maxima zeigte. Für die Systeme Hg-Zn und Hg-Bi wurden eutektische Punkte gefunden, Cd, Pb und Sn erniedrigen dagegen den Gefrierpunkt des Quecksilbers nicht, sondern scheiden sich schon oberhalb des Erstarrungspunktes desselben aus der flüssigen Phase aus, was früher schon von Tammann[112]) konstatiert worden ist. Von den eutektischen Punkten bezw. dem Gefrierpunkt des Quecksilbers verlaufen sämtliche Schmelzkurven fast geradlinig bis zum Erstarrungspunkt des anderen Metalls. Aus dem besonderen Verlauf der Kurven will der Autor folgern, daß Quecksilber mit Zink und Wismut mechanische Gemische, mit Cadmium, Blei und Zinn dagegen feste Lösungen bildet.

Die Hg-Cd-Kurve zeigte bei 63 Atomprozent Cd Andeutungen eines Wendepunktes, der konform mit der Untersuchung der Mikrostruktur der Stoffe als die Grenze des Ausscheidungsgebietes zweier polymorpher Modifikationen der Amalgame gedeutet wird.

Diese Schlüsse wurden bestätigt durch die Untersuchungen der EMK von Ketten, welche aus dem Metall A und der Legierung A + Hg als Elektroden, sowie der Salzlösung AX als Elektrolyt zusammengesetzt waren. Über derartige Messungen s. Laurie, Herschkowitsch.[121])

Endlich waren auch durch die mikroskopische Untersuchung der Struktur der festen Legierungen keine Anhaltspunkte für die Existenz bestimmter chemischer Verbindungen zu erbringen. Das Gefüge der Legierungen war im allgemeinen dem der reinen Metalle ähnlich; Cd-Amalgame mit mehr als 63 Atomprozent Cd bilden kleine hexagonale Kristalle, solche mit weniger als 63 Atomprozent Cd blätterartige Gebilde.

Abseits von den bisher erwähnten Amalgamen steht infolge seines eigenartigen Charakters das Ammoniumamalgam, welches von Seebeck[122]) und gleichzeitig von Berzelius[123]) entdeckt und von letzterem mit Recht als die wesentlichste Stütze seiner Ammoniumtheorie angesehen worden. S. a. Davy, Gay-Lussac und Thénard.[124]) Über die Existenz des wirklichen Ammoniumamalgams $(NH_4)_x Hg_y$ und damit über die Metallnatur des Radikals NH_4 wurden früher häufig Zweifel laut, s. Landolt[124a]), die aber jetzt als endgültig beseitigt betrachtet werden können.

Das Amalgam bildet sich durch Elektrolyse von wässrigem Ammoniak oder besser von wässrigen Lösungen der NH_4-Salze unter Benutzung einer Quecksilberkathode oder durch Zersetzung eines Ammoniumsalzes durch verschiedene Amalgame (K, Na, Ba usw.), wobei sich das Quecksilber resp. das Alkaliamalgam stark aufbläht.

Das Ammoniumamalgam bildet eine butterweiche, schwammige Masse von der Farbe des Quecksilbers. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es höchst unbeständig, das unter starker Abkühlung dargestellte Amalgam ist etwas haltbarer, doch tritt selbst bei sehr niedriger Temperatur langsamer Zerfall in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoff ein, und zwar ist das Volumverhältnis der sich entwickelnden Gase NH_3 und H_2 wie 2 : 1, was der Zersetzung des Radikals NH_4 ($2NH_4 = 2NH_3$ (2 Vol) $+ H_2$ (1 Vol)) entspricht. Überlegt man weiter, daß weder Ammoniak noch Wasserstoff für sich in Quecksilber merklich löslich sind und daß die Eigenschaften des neuen Körpers völlig von denen der Komponenten abweichen, so darf man diese Umstände schon als beweisend für die Existenz eines Ammoniumamalgams $(NH_4)_x Hg_y$ ansehen.

Der Beweis für die metallische Natur des in Quecksilber gelösten Komplexes NH_4 gelang u. a. A. Coehn[125]) durch einfache Versuche. War wirklich jenes Radikal ein zusammengesetztes Alkalimetall, so sollte das Ammoniumamalgam analog dem Kalium- oder Natriumamalgam aus Schwermetallsalzen das Metall ausfällen. Dieser Versuch wurde mit Ammoniumamalgam und Kupfersulfatlösung schon von Landolt (l. c.) jedoch mit negativem Erfolg angestellt, was ihn zu obigen Zweifeln über die Natur des Ammoniums veranlaßte. Coehn zeigte nun, daß allerdings bei gewöhnlicher Temperatur die Zerfallstendenz des Ammoniumamalgams so groß ist, daß dasselbe keine Reduktionswirkung ausüben kann, daß aber Ammoniumamalgam aus $CuSO_4$-Lösung das Kupfer ausfällt, wenn das unter starker Abkühlung dargestellte Amalgam in die ebenfalls abgekühlte Lösung eingebracht wird.

Um dem Einwand zu begegnen, daß bei diesem Versuche etwa der unter starkem Druck austretende Wasserstoff die Reduktion des Kupfersalzes bewirkt habe, wies Coehn experimentell nach, daß durch Ammoniumamalgam auch solche Metalle aus ihren Salzlösungen gefällt werden, welche durch Wasserstoff nicht reduzierbar sind, z. B. Cadmium und Zink.

Zu demselben Resultat hinsichtlich der Natur des Ammoniumamalgams war schon früher Le Blanc[126]) gekommen durch Untersuchung der bei der Elektrolyse von NH_4-Salzen mittels Hg-Elektroden auftretenden Polarisationsspannungen. Es ergab sich nämlich, daß Amoniumamalgam gegen wässrige Lösungen elektrische Differenzen von solcher Größe besitzt, wie sie nur die Alkaliamalgame aufweisen (vergl. hierzu Coehn, l. c.).

Darstellung der Amalgame. Die Darstellung der Amalgame geschieht im wesentlichen auf drei verschiedenen Wegen.

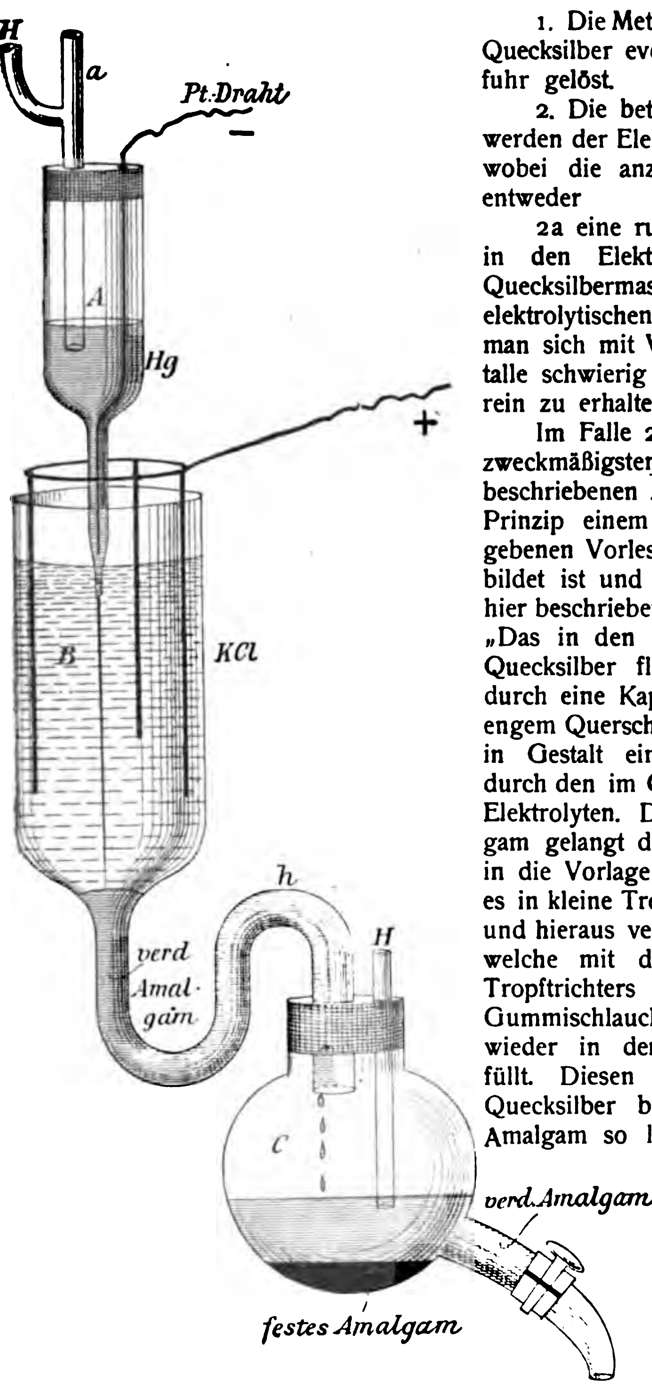


Fig. 3.

1. Die Metalle werden einfach in Quecksilber event. unter Wärmezufuhr gelöst.

2. Die betreffenden Metallsalze werden der Elektrolyse unterworfen, wobei die anzuwendende Kathode entweder

2a eine ruhende oder 2b eine in den Elektrolyten abtropfende Quecksilbermasse sein kann. Der elektrolytischen Abscheidung bedient man sich mit Vorteil, wenn die Metalle schwierig im freien Zustande rein zu erhalten sind.

Im Falle 2b benutzt man am zweckmäßigsten den von Kerp[127]) beschriebenen Apparat, welcher im Prinzip einem von Nernst angegebenen Vorlesungsapparat nachgebildet ist und welcher als wichtig hier beschrieben sei (s. beisteh. Fig.). „Das in den Trichter A gegebene Quecksilber fließt aus demselben durch eine Kapillare von möglichst engem Querschnitt — $^1/_2$—1 mm — in Gestalt eines dünnen Fadens durch den im Gefäß B befindlichen Elektrolyten. Das entstandene Amalgam gelangt durch das Abflußrohr in die Vorlage C. Aus dieser wird es in kleine Tropftrichter abgezogen und hieraus vermittels der Röhre a, welche mit dem Abflußrohr des Tropftrichters durch einen kurzen Gummischlauch verbunden wird, wieder in den Trichter A eingefüllt. Diesen Kreislauf macht das Quecksilber bezw. das verdünnte Amalgam so lange, bis es wegen seiner Konsistenz nur mehr in einzelnen Tropfen aus dem Trichter A, welcher inzwischen mit anderen von immer größeren Querschnitten der Rohrmündung vertauscht worden ist, herauskommt oder

bis die Wasserstoffentwicklung an dem durchfließenden Quecksilberfaden zu groß wird. Es ist daher zweckmäßig, das Quecksilber recht schnell hintereinander aufzugeben, damit der Elektrolyt durch die energische Zersetzung warm wird und das durchfließende Amalgam durch die erhöhte Temperatur möglichst lange dünnflüssig gehalten wird. In dem Maße, wie das Amalgam konzentrierter wird, setzt es in der Vorlage C festes Amalgam ab.“ — „Damit das Amalgam durch Oxydation nicht leidet, wird sowohl in den Trichter A, wie in die Vorlage C und ebenso in die zum Transport des Amalgams von C nach A gebrauchten Tropftrichter während der ganzen Versuchsdauer gut getrockneter Wasserstoff eingeleitet. Die Kathode besteht aus einem Platindraht, welcher in das Quecksilber des Trichters A möglichst tief eintaucht, die Anode aus dünnen Kohlestäbchen, welche mit einem Ring von Kupferdraht verbunden sind.“ — „Die Krümmung des Abflußrohres von B ist so zu bemessen, daß das höchste Niveau desselben bei h etwas unter der Verengung des Elektrolysiergefäßes B bleibt.“

Von W. Kettembeil[127a]) sind neuerdings systematische Versuche angestellt worden, welche Metalle durch Elektrolyse aus ihren Salzlösungen an Quecksilber abgeschieden werden können. Er teilt die Metalle darnach in 3 Gruppen ein:

α) Bei den Metallen der beiden ersten Gruppen des periodischen Systems wird die Lösungstension derartig erniedrigt, daß die Abscheidung der Amalgame aus wässriger Lösung gelingt. Einen Übergang dieser Klasse zur nächsten bilden Mg und Be, deren Amalgame zwar aus wässrigen Lösungen gebildet werden, aber sehr unbeständig sind.

β) Die drei- und vierwertigen Metalle der 3. und 4. Gruppe des periodischen Systems bilden in wässriger Lösung keine Amalgame (auch Zirkonium). Die zweiwertigen Metalle dieser Gruppen schließen sich der ersten Klasse an.

γ) Bei den übrigen Metallen erfolgt die Abscheidung an Quecksilber stets, doch haben diese Metalle (Fe, Co, Ni, Pt) nur geringe Löslichkeit in Quecksilber.

3. In manchen Fällen wird man zur Darstellung der Amalgame von dem Amalgam eines Metalls mit grosser Lösungstension ausgehen (Na, Zn) und dieses auf die zu reduzierenden Metallsalze, z. B. Kupfersulfat, einwirken lassen.

Es folgt jetzt eine Beschreibung der einzelnen Amalgame.

Lithiumamalgam wird nach Kerp[114]) durch Elektrolyse einer LiCl-Lösung mit tropfender Hg-Kathode dargestellt. Der Elektrolyt besteht aus einer gesättigten LiCl-Lösung. Läßt man 1 kg Quecksilber bei 14—16 Volt Spannung etwa 100 mal den Apparat passieren, so erhält man ein Amalgam, welches beim Abkühlen auf 0° 40—50 g festes Amalgam abscheidet. Letzteres kristallisiert in großen silberglänzenden Nadeln, die der Formel $LiHg_5$ entsprechend zusammengesetzt sind. Dieselbe Zusammensetzung fanden Guntz und Ferée[128]), die das Amalgam durch Elektrolyse einer gesättigten Lösung von harnsaurem Lithium darstellten. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 100°; bei 125° zerfällt das Amalgam in einen schwer beweglichen Kristallbrei, erst oberhalb 165° tritt völlige Schmelzung ein.

Nach Kerp und Böttger ist $LiHg_5$ zwischen 0 und 100 die einzige beständige Phase, wie aus folgender Tabelle der Löslichkeiten hervorgeht.

Temperatur	Prozente Li gefunden im flüssigen Amalgam	im festen Amalgam	berechnet für
0^0	0,04	0,70	
$64{,}5^0$	0,10	0,69	Li Hg_5
81^0	0,11	0,69	0,70 Proz. Li
$99{,}8^0$	0,13	0,69	

Über die Existenz der Amalgame Li Hg_3 Li Hg und Li_3 Hg s. E. Maey.[118])
Die spez. Volumina der Hg-Li-Amalgame sind nach Maey (l. c.) folgende (p: Prozentgehalt an Li, v: spez. Volumen in ccm):

p	v	p	v
0,0301	0,07407	1,299	0,08191
0,0316	0,07407	1,535	0,08427
0,464	0,07566	2,166	0,09153
0,503	0,07613	3,63	0,10771
0,546	0,07602	3,92	0,11100
0,591	0,07673	8,39	0,16540
0,800	0,07775	9,50	0,17834
0,946	0,07881	11,03	0,1988
		19,58	0,3395

Natriumamalgam. Ältere Lit.: Gay-Lussac und Thénard[129]), Mühlhäuser[130]), Böttger[131]), Lampadius[132]), de Souza.[133])

Dieses für organisch-chemische Zwecke wichtige Reduktionsmittel wird durch Zusammenschmelzen der beiden Metalle bei etwas erhöhter Temperatur dargestellt, wobei die Vereinigung der beiden Stoffe unter Zischen und Feuererscheinung erfolgt.[134]) Bei ca. 1 Tl. Na auf 100 Tle. Hg ist das Amalgam dickflüssig, bei 80 Tln. Hg auf 1 Tl. Na breiartig, bei einer kleinen Menge Quecksilber wird es starr und kristallinisch. Die chemische Verbindung Na Hg_6 gewinnt man nach Kraut und Popp[103]), indem man ein 3prozentiges Amalgam unter Wasser oder einer Lösung von NaOH oder Na_2CO_3 stehen läßt. Na Hg_6 stellt lange silberglänzende Nadeln dar, welche bereits bei 39^0 zu einem Kristallbrei zerfallen, bei 58^0 vollständig schmelzen. Bei ca. $40-42^0$ wandelt sich das Amalgam Na Hg_6 in Na Hg_5 um, welches äußerlich dem ersteren sehr ähnelt. Na Hg_5 ist mit seiner Hg-Lösung bis oberhalb 100^0 als feste Phase existenzfähig; bei ca. 160^0 scheint es sich zu zersetzen (Kerp).

(Die Tabelle der Löslichkeitsbestimmungen siehe nächste Seite oben.)

Das flüssige Amalgam wird durch Wasser und wässrige Lösungen von Natriumsalzen und Natriumhydroxyd sehr langsam zersetzt, was wohl dahin zu deuten ist, daß die chemischen Verbindungen Na Hg_6 und Na Hg_5 eine weit geringere Lösungstension besitzen als freies Natrium. Die Lösungsgeschwindigkeit des verdünnten Na-Amalgams (ca. 6,7 Proz. Na enthaltend) in verdünnter Natronlauge wird bedeutend, bis zur stürmischen Wasserstoffentwicklung, erhöht, wenn man der Natronlauge eine geringe Menge Zinksulfat- oder Bleiacetatlösung zusetzt, ein Vorgang, der vielleicht auf katalytische Ursachen zurückzuführen ist.

Löslichkeitsbestimmungen beim Na-Amalgam (Kerp und Böttger).

Temperatur	Prozent Na gefunden im flüssigen Amalgam	Prozent Na gefunden im festen Amalgam	Feste Phase	Löslichkeit in Quecksilber Proz. Na
0°	0,54	1,75	für $NaHg_6$ ber. 1,88 % Na	0,54
25°	0,65	1,76		0,65
30	0,67	1,83		0,68
35	0,70	1,77		0,70
37,7	0,71	1,74		0,71
39,9	0,72	1,74		0,72
40	0,72	—		0,72
40,5	0,72	{1,74 / 1,98		0,72
42	0,72	1,96	für $NaHg_5$ ber. 2,25 % Na	0,73
45,8	0,73	2,07		0,74
50	0,74	2,00		0,75
56,7	0,79	2,16		0,80
64,9	0,85	2,16		0,86
81	0,92	2,04		0,93
90,4	0,99	2,15		1,00
99,8	1,10	2,15		1,11
124	1,47	2,21		1,49
139	1,69	2,28		1,72
161	2,01	2,33		2,05

Die Bildungswärmen für Na-Amalgam sind nach Berthelot (vergl. S. 557).

Quecksilber auf 1 Natrium	Bildungswärme i. K.	Zustand
25	188	flüssig
13,5	189	breiig
6,0	211	fest
4,55	211	"
2,30	180	"
2,0	178	"
1,04	103	"

Über $NaHg_2$, $NaHg$, $NaHg_5$ vergl. Kurnakow[135]), s. auch die Kurve s. 576.

Über andere Amalgame, deren chemische Individualität noch nicht sicher feststeht, wie $NaHg_8$ s. Guntz und Férée.[136])

Die spezifischen Volumina der Hg-Na-Legierungen resp. Amalgame sind nach Maey (l. c.) aus folgender Tabelle zu ersehen (s. S. 575).

p	v	p	v
0,103	0,07436	5,82	0,1031
0,260	0,07524	6,90	0,1109
0,292	0,07540	8,09	0,1198
0,597	0,07713	9,60	0,1314
0,620	0,07716	9,67	0,1324
1,021	0,07878	11,50	0,1485

p	v	p	v
1,360	0,07952	17,51	0,2013
1,507	0,08038	24,30	0,2610
1,755	0,08117	27,15	0,2865
1,828	0,08151	27,25	0,2872
1,900	0,08168	30,57	0,3207
2,63	0,08545	34,33	0,3594
3,20	0,08834	39,50	0,4132
3,32	0,08940		
4,85	0,09752		
5,08	0,0990		

Die Schmelztemperaturen der Hg-Na-Systeme sind nach Kurnakow (l. c.) folgende (vergl. hierzu die Kurve von S. 576):

Atomprozente Na	Schmelzpunkt	
100	96,45 °	
99,27	91,95	
98,11	87,65	
89,30	44,90	
87,34	32,4	
85,54	23,4	
85,05	21,25	Eutektisches Gemisch (B)
84,43	25,15	sechsseitige plattenförmige Kristalle.
83,77	30,0	
82,80	33,65	
80,46	47,0	
78,73	53,5	
77,13	59,3	
75,70	62,6	
74,06	65,0	
73,52	65,5	
73,06	66,0	
72,31	66,3	
71,90	67,0	Übergangspunkt (C)
71,10	75,0	oktaedrische körnige Kristalle
69,95	85,8	
68,80	92,1	
66,54	105,5	
64,43	114,6	
61,68	129,9	
60,80	152,2	
58,09	169,7	
54,93	194,4	
54,14	198,5	
53,43	201,2	
52,59	204,8	
51,78	207,4	
50,92	209,0	
50,60	209,7	

50,23	210,8	
49,64	212,7	
49,07	215,0	
48,50	216,2	
47,92	217,5	
47,60	218,0	Übergangspunkt (F)
47,38	221,0	
46,86	229,9	
46,31	238,0	
44,25	269,0	
43,76	276,5	
41,94	302,0	
38,93	324,0	
35,91	341,0	
33,26	346,0	$NaHg_2$
32,79	345,9	
32,43	345,8	
31,29	339,5	
30,41	330,5	
30,11	328,0	
26,01	281,0	
19,38	172,5	
18,45	160,0	
17,95	155,0	Übergangspunkt H
17,27	151,8	
16,95	149,5	
16,24	145,9	
13,80	126,4	
13,18	120,5	
11,66	91,0	
8,65	61,0	
6,33	37,0	
4,97	16,45	

Die Abhängigkeit der elektrischen Potentiale der Na-Amalgame von der Amalgamkonzentration ist eingehend von Haber und Sack[136a]) (vergl. Sack[136b]) und Kettembeil[127a]) gemessen. Als Elektrolyt diente eine methylalkoholische Chlorlithiumlösung, Temp. —80°. Die Potentiale sind bezogen auf die Elektrode: $Hg|Hg_2O$ n-KOH,

% Na im Amalgam	Potential	% Na im Amalgam	Potential
1,78	0,45	2,45	1,46
1,82	0,47	2,55	1,66
Hg_6Na 1,83		2,76	1,65
2,03	0,6 bis 0,8	2,77	1,89
2,1	0,7 bis 1,1	Hg_4Na 2,8	
2,22	1,22	2,94	1,70
Hg_5Na 2,25			
2,26	0,6 bis 1,44	3,34 bis 15	1,8 bis 2,05.

Über 2,3 % Na sind die Amalgame unedel, unter 1,8 % Na sind sie etwa so edel wie Quecksilber, dazwischen werden die Potentialwerte undefiniert.

Die natriumarmen Amalgame unter 1,8 % sind bei gewöhnlicher Temperatur um etwa 1,5 Volt unedler als in der Kälte.

Kaliumamalgam. Ältere Lit.: H. Davy; Böttger[137]), Crookewitt.[138])
Kalium verbindet sich mit Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur und kann daher durch Zusammenschmelzen erhalten werden. Um so ein Amalgam von bestimmter Zusammensetzung zu erhalten, verfährt man zweckmäßig nach der von Reuter gegebenen Vorschrift.[138b]) Kerp stellt dasselbe in ebenfalls einfacher Weise mit seinem S. 579 beschriebenen Apparate her. Bei 8—10 Volt lassen sich 1000 g Quecksilber in 4—5 Stunden, während deren das verdünnte Amalgam den Elektrolyt etwa 150mal passiert, etwa in 800 g 0,45proz. flüssiges und 200 g 1,5proz. festes Amalgam überführen.

Bei 100—140 Teilen Hg ist das Amalgam hart, bei 180 Teilen bröcklich, bei 200 Teilen Hg flüssig.

Die Verbindung(?) KHg_{12} wird nach Kraut und Popp (l. c.) erhalten, indem man 3proz. Natriumamalgam unter einer Lösung von KOH oder K_2CO_3 stehen läßt: in der Verbindung mit Hg erweist sich demnach das Natrium bei diesen Konzentrationen unedler als das Kalium. Über diese Reaktion, welche auch umkehrbar ist s. Kettembeil.[127a])

Nach Kerp und Böttger[114]) kristallisiert aus den Lösungen des Kaliums in Quecksilber unter 0° das Amalgam KHg_{14} aus, welches jedoch außerordentlich unbeständig ist und schon durch Druck, z. B. beim Zerdrücken der Kristalle auf dem Filter mit einem Pistill, in das K-reichere Amalgam KHg_{12} übergeht. Der Umwandlungspunkt letzterer Reaktion liegt bei ca. 0°. Aus der folgenden der Arbeit von Kerp und Böttger entnommenen Tabelle sind die Löslichkeiten des Metalls in Quecksilber sowie die bei den verschiedenen Temperaturen existenzfähigen Amalgame zu ersehen.

Löslichkeitsbestimmungen beim K-Amalgam.

Temperatur	Proz. K gefunden im		Feste Phase	Löslichkeit in Quecksilber Proz. K
	flüss. Amalg.	festen Amalg.		
0°	0,31	1,56	KHg (?) ber. 1,60 Proz. K	0,31
20°	0,47	1,55		0,48
25°	0,53	1,55		0,54
30°	0,56	1,57		0,56
45,8	0,80	1,57		0,80
56,1	0,88	1,59		0,89
60	1,02	1,58		1,03
65	1,23	1,61		1,25
71	1,41	1,61		1,43
73,5	1,64	1,86	KHg_{10}	1,67
74	1,71	1,88	1,91 Proz. K	1,74
75	1,85	2,05	KHg_9 (?)	1,88
81	1,89	2,16	ber. 2,12 Proz. K	1,93
90	2,01	2,43	KHg_8 (?)	2,05
99,8	2,08	2,39	ber. 2,38 Proz. K	2,12

Das Amalgam KHg_{12} stellt harte glänzende Würfel mit Rhombendodekaeder und einzelnen Oktaederflächen dar. Auch KHg_{10} wird von Kerp als chemisches Individuum angesehen; es bildet kleine metallglänzende Würfel. Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß oberhalb 75° der Bodenkörper nicht mehr nach einfachen Verhältnissen zusammengesetzt ist.

KHg_2 ist wie $NaHg_2$ durch einen hohen Schmelzpunkt ausgezeichnet. Über die Existenz anderer Amalgame siehe die allgemeinen Bemerkungen S. 577 und die Arbeiten Kurnakows, Maeys und besonders Schüllers. Spez. Volumina der KHg-Legierungen nach Maey.

p	v	p	v
0,184	0,07479	6,17	0,1068
0,378	0,07584	7,77	0,1183
0,950	0,07747	8,44	0,1222
1,162	0,07832	9,35	0,1290
1,310	0,07858	12,87	0,1561
1,611	0,07940	16,05	0,1823
1,96	0,08142	16,98	0,1929
2,82	0,08650	18,61	0,2111
4,27	0,09515		
5,14	0,10055		

Schmelzpunkte der K-Hg-Legierungen nach Kurnakow (vgl. die Kurve S. 576).

Atomprozente K	Schmelzpunkte	
86,73	82,4	
85,09	88,4	
76,09	115,4	
67,70	135,4	
64,28	142,7	
62,48	148,7	
45,24	175,0	
43,39	215,0	
39,04	251,5	
34,45	269,5	
34,19	269,2	
33,34	269,7	Punkt R
32,11	268,0	
27,64	239,5	
24,24	203,5	
23,35	195,0	Übergangspunkt S
22,38	194,5	
16,53	174,0	
14,27	151,0	
13,61	129,0	Übergangspunkt T
11,70	112,5	
10,42	89,5	
9,52	76,5	
9,03	73,5	

Atomprozente K	Schmelzpunkte
8,65	70,3 Übergangspunkt O
7,71	69,4
6,76	66,0
4,90	52,0

Den Messungen von Haber und Sack analoge Messungen von Elektrodenpotentialen an Kaliumamalgamen hat Reuter[138a]) ausgeführt. Die Resultate sind denen der ersten Untersuchung analog. Unter den gleichen Versuchsbedingungen wurden folgende Werte erhalten

Atomproz. K im Amalgam	Gewichtsproz. K im Amalgam	Potential bezogen auf $H_2 \longrightarrow H^{\cdot} = 0$
Spur		— 0,14
7,55	1,57	+ 0,352
7,95	1,66	+ 0,417
8,40	1,76	+ 1,558
9,02	1,90	+ 1,670
11,3	2,42	+ 1,853
19,5	4,5	+ 2,45
27,9	7,6	+ 2,226
50,8	16,8	+ 2,334
83,6	49,9	+ 2,48
95,1	79,3	+ 2,6
98,9	94,4	+ 2,71
100	100	+ 3,035

Bei 7,7 Atomproz. K (entsprechend KHg_{12}) erleidet das Potential eine plötzliche Änderung. Legierungen mit mehr K als der Verbindung entsprechen, sind also unter den Versuchsbedingungen (— 80°) unedel, Legierungen mit weniger Kalium edel. Von Interesse ist ferner, daß geringe Mengen von Quecksilber das Potential des Kaliums stark herabdrücken, was übrigens auch für Natrium gilt.

Rubidiumamalgam wird nach Kerp und Böttger[139]) ohne Schwierigkeit durch Elektrolyse einer Chlorrubidiumlösung in dem Kerpschen Apparat dargestellt. Das flüssige Amalgam setzte nach längeren Versuchen in einer Kältemischung Kristalle, gut ausgebildete, silberglänzende Würfel ab, welche die der Formel $RbHg_{12}$ entsprechende Zusammensetzung besaßen und dem analogen Kaliumamalgam außerordentlich glichen. Aus den Löslichkeitsbestimmungen ging hervor, daß dieses Amalgam schon bei 0° nicht mehr existenzfähig ist, sondern in Hg-ärmere Verbindungen zerfällt, so daß vorläufig — es stand nur wenig Amalgam zur Verfügung — nur die Existenz von $RbHg_{12}$ als hinlänglich sichergestellt betrachtet werden kann.

Löslichkeit des Rb in Quecksilber

	Proz. Rb gefunden im flüssigen Amalgam	Proz. Rb gefunden im festen Amalgam	ber. für $RbHg_{12}$
T = 0°	0,92	3,56	3,43 Proz. Rb
T = 25°	1,37	3,80	

Amalgame der Erdalkalimetalle. Die Beständigkeit der Amalgame sowie die Leichtigkeit ihrer Bildung nimmt in der Reihe der Erdalkalimetalle

mit steigendem Atomgewicht zu. Magnesium- und Calciumamalgam sind nach Kerp und Böttgers Erfahrungen schwer im Zustand der für die Löslichkeitsversuche erforderlichen Reinheit zu erhalten.

Wie A. Coehn und W. Kettembeil[139a]) nachwiesen, erfolgt die elektrolytische Abscheidung der Erdalkalimetalle an Quecksilberkathoden bei Spannungen, die sich um mehrere Zehntel Volt voneinander unterscheiden. Aus einer gemischten $BaCl_2$-$SrCl_2$-Lösung läßt sich eine quantitative Trennung der Metalle durch Amalgambildung ausführen, falls man unterhalb der für das höher sich entladende Metall geltenden Spannung elektrolysiert.

Magnesiumamalgam wurde von Klauer[140]) durch die Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Bittersalzlösung erhalten, eine nach dem späteren sehr zweifelhafte Angabe. Wanklyn und Chapman[141]) stellten fest, daß oxydfreies Magnesium und Quecksilber sehr langsam in der Kälte, heftig jedoch beim Siedepunkt des Quecksilbers aufeinander einwirken. Das Amalgam ist sehr unbeständig, selbst bei einem Gehalte von 0,5 Proz. Mg verliert es an der Luft augenblicklich seinen Glanz. Wasser wird unter starker Erwärmung zersetzt.

Diese Reaktionsfähigkeit des Magnesiumamalgams wirkt um so überraschender, als im allgemeinen, wie bei den Alkaliamalgamen erwähnt, der elektropositive Charakter der Metalle beim Lösen in Quecksilber verringert zu werden scheint.

Kerp und Böttger heben hervor, daß die Darstellung des Amalgams auf elektrolytischem Wege nicht gelang; sie stellten dasselbe durch Erhitzen von oxydfreiem Magnesiumband mit Quecksilber auf über 300° dar und konnten die von Wanklyn und Chapman gemachten Beobachtungen in bezug auf die Unbeständigkeit des Amalgams sowie die große Empfindlichkeit gegen Wasser und Luft bestätigen. Die Löslichkeit des Metalls in Quecksilber ist selbst bei der hohen Temperatur gering und beträgt etwa 1 Proz.; exakte Löslichkeitsbestimmungen scheiterten an den unangenehmen Eigenschaften des Stoffes.

Über ein durch Elektrolyse zu erhaltendes Berylliumamalgam s. Ramsay.[141a])

Calciumamalgam. Ältere Literatur: Berzelius und Pontin[142]). Klauer.[143]) Nach Ferée[144]) erhält man durch Elektrolyse von $CaCl_2$ eine verdünnte Lösung von Calcium in Quecksilber und daraus durch Abdestillieren des letzteren im Vakuum ein festes Amalgam von der Zusammensetzung Ca_3Hg_4 in Gestalt einer grauen, porösen Masse.

Schürger[145]) stellte ein gut kristallisierendes Amalgam dar, indem er 1 Teil Ca mit 20—22 Teilen Quecksilber in einer mit Kohlensäure gefüllten Röhre bei 200—220 zusammenschmolz und nachher langsam erkalten ließ. Das Amalgam stellt rhombische Säulen von der Zusammensetzung $CaHg_5$ dar und gleicht in seinen chemischen Eigenschaften dem Natriumamalgam. Es zersetzt Ammoniak und Phosphorwasserstoff bei höherer Temperatur. Bei ersterer Reaktion bilden sich anscheinend CaH_2 und Ca_3N_2, bei letzterer entstehen Phosphorcalcium- und Quecksilberphosphid.

Strontiumamalgam. Ältere Literatur: Davy[142]), Böttger[137]), Franz.[146]) Nach Kerp und Böttger[114]) zeigen die Lösungen des Strontiums und mehr noch die des Bariums in Quecksilber im hohen Grade die Eigenschaft, übersättigt zu bleiben. Die bei höherer Temperatur dargestellten Amalgame können bis auf 0° abgekühlt werden, ohne daß eine Ausscheidung

erfolgt. Wird ein Kristall des Amalgams eingesät, so beginnt die Abscheidung der festen Phase, vollzieht sich aber nur sehr langsam, so daß oft Tage nötig sind, bis sich der Gleichgewichtszustand völlig eingestellt hat. Auf diesen Umstand war bei den Löslichkeitsbestimmungen Rücksicht zu nehmen.

Nach Kerp wird das Amalgam in dem genannten Apparate durch Elektrolyse einer gesättigten $SrCl_2$-Lösung bei einer Spannung von 8 Volt und 5 Amp. erhalten, wobei der Elektrolyt häufig zu erneuern ist.

Das isolierte Amalgam besitzt die Zusammensetzung $SrHg_{12}$ und bildet überaus harte, silberglänzende Kristalle, welche bei 60° zu zerfallen beginnen und bei 70° vollständig geschmolzen sind. Gegen Luft und Feuchtigkeit sind die Kristalle äußerst empfindlich.

Für die Löslichkeitsversuche stellten Kerp und Böttger noch ein höherprozentiges Amalgam her, indem sie von dem vorigen Amalgam im Vakuum Quecksilber abdestillierten.

In einem Falle war das zurückbleibende Amalgam ca. 15proz., was etwa der Formel Sr_2Hg_5 entsprechen würde. Dieser Körper zersetzt das Wasser stürmisch unter Aufzischen und oxydiert sich energisch unter starker Erhitzung. Das Amalgam $SrHg_{12}$ ist etwa bis 30° als chemisches Individuum mit flüssigem Amalgam im Gleichgewicht; oberhalb dieser Temperatur scheint sowohl feste als flüssige Phase kontinuierlich ihre Zusammensetzung zu ändern, wie nachfolgende Tabelle im Detail zeigt.

Löslichkeitsbestimmungen beim Strontiumamalgam
(Kerp und Böttger)

Temperatur	Proz. Sr gefunden im		Feste Phase	Löslichkeit in Quecksilber Proz. Sr
	flüss. Amalg.	festen Amalg.		
0°	0,73	3,40	$SrHg_{12}$ ber. 3,51 Proz. Sr.	0,73
20°	1,02	3,33		1,04
30°	1,25	3,42		1,27
46°	1,33	3,98		1,35
56°	1,52	4,96		1,54
64,5°	1,76	5,33		1,79
81°	—	5,37		—

Die von Guntz und Ferée[147]) beschriebenen Körper $SrHg_{11}$ und $SrHg_{14}$ sind nach Kerp und Böttger nicht als chemische Individuen zu betrachten.

Bariumamalgam. Ältere Literatur: Davy[148]), Bunsen[149]), Böttger[137]), Crookes.[150])

Bariumamalgam bildet sich nach Kerp[113]) sehr leicht durch Elektrolyse einer gesättigten Chlorbariumlösung nach der gewöhnlichen Methode mit ruhender Hg-Kathode, wobei zweckmäßig ebenfalls der Elektrolyt häufig erneuert wird.

Es werden zwei Amalgame isoliert:

$BaHg_{13}$, welches etwa zwischen 0 und 30° beständig ist und meist als Konglomerat von silberglänzenden, würfelförmigen Kristallen erhalten wird, und

$BaHg_{12}$, das in schönen silberglänzenden Würfeln mit vielfach abgestumpften Ecken und Kanten auftritt. $BaHg_{12}$ oxydiert sich an der Luft sehr

energisch, wird jedoch vom Wasser äußerst langsam zersetzt, siehe auch Guntz und Ferée.[128])

Die folgende Tabelle enthält die von Kerp und Bötttger ermittelten Löslichkeitsverhältnisse des Bariumamalgams.

Löslichkeitsbestimmungen beim Bariumamalgam.

Temperatur	Proz. Ba gefunden im flüss. Amalg.	Proz. Ba gefunden im festen Amalg.	Feste Phase	Löslichkeit in Quecksilber Proz. Ba
0°	0,15	4,60	$BaHg_{13}$ ber. 5,00 Proz. Ba	0,15
20°	0,32	4,73		0,33
25°	0,34	4,95		0,34
27,6°	0,35	4,75		0,35
28,1°	0,36	4,77		0,37
29,2°	0,38	4,80		0,38
30°	0,43	5,21 5,29	$BaHg_{12}$ ber. 5,39 Proz. Ba	0,43
35°	0,46	5,34		0,46
46°	0,52	5,23		0,52
56°	0,68	5,26		0,69
65°	0,83	5,26		0,84
81°	0,97	5,26		0,98
89,5°	1,06	5,26		1,07
99°	1,26	5,34		1,28

Das Amalgam $BaHg_{16}$, welches Guntz und Ferée[151]) beschrieben haben, existiert nach Kerp und Böttger oberhalb 0° nicht.

Amalgame des Cu, Ag, Au. Kupferamalgam wird leicht erhalten, wenn man blankes, oxydfreies Metall zuerst mit einigen Tropfen Mercuronitratlösung verquickt und dann mit überschüssigem Quecksilber, etwa 3 Teilen, bei 60—70° zusammenreibt (Pettenkofer[152])). Sehr gut eignet sich hierzu das sogen. Gattermannsche Kupferpulver, welches man durch Reduktion von Kupfersulfatlösung mit Zinkstaub erhält.

Ferner erhält man das Amalgam durch Behandeln einer Kupfersulfatlösung mit verdünntem, etwa $^1/_2$—$^3/_4$ proz. Natriumamalgam in der Kälte, wo die Bildung von Kupferoxydul so gut wie vollständig ausbleibt. H. Ley (unveröffentl. Beob.). Auch durch Elektrolyse einer Kupfersulfatlösung mit Quecksilberkathode ist die Legierung darstellbar.

Das Amalgam ist silberweiß bis hellrot. Das erwärmte Amalgam wird durch Reiben im Mörser weich und plastisch, nach einiger Zeit wieder fest und sehr hart, ohne daß es sein Volumen ändert.

Ein Amalgam CuHg soll durch Elektrolyse einer $CuSO_4$-Lösung unter bestimmten Bedingungen entstehen, s. darüber Grove[153]), Joule[154]), Schumann.[155]) Über weitere kristallisierte Amalgame s. Becquerel[156]), de Souza.[133])

Silberamalgam findet sich natürlich als Arguerit und Amalgam, beide im regulären System kristallisierend, aber meist nach wechselnden Verhältnissen zusammengesetzt. Für ersteres wird meist die Formel $AgHg_{12}$, für

letzteres Ag_3Hg_4 angegeben. S. Domeyko und Berthier[157]), Klaproth[158]), Cordier.[159])

Die Vereinigung beider Metalle erfolgt leicht; so durch Erhitzen des Silbers mit Quecksilber beim Siedepunkt des letzteren oder durch Reduzieren von Silbernitratlösung mit Quecksilber (arbor Dianae), ferner beim Behandeln von Natriumamalgam mit Silbernitrat. Dumas[160]) erhielt ein schön kristallisiertes Amalgam durch Filtrieren von silberhaltigem Quecksilber nach 37jährigem Stehen. Die Analyse ergab für die Zusammensetzung des Amalgams die Formel Ag_2Hg_3; höchstwahrscheinlich handelt es sich um das von Ogg erhaltene Amalgam Ag_3Hg_4, welches durch anhaftendes Quecksilber verunreinigt war.

Eingehende Versuche, die Zusammensetzung der Silberamalgame zu bestimmen, wurden von Ogg[115]) unternommen. Ogg fand die Löslichkeit des Silbers im Quecksilber sehr gering. Zunächst wurde das bei der Reaktion zwischen Silbernitrat und Quecksilber (s. S. 553) erhaltene feste Amalgam vom überschüssigen Quecksilber durch Filtration durch Leder getrennt und der Analyse unterworfen. Letztere ergab das Verhältnis Ag : Hg = 2 : 4,98. Da jedoch das Amalgam sehr hartnäckig Quecksilber zurückhält, wurde die Zusammensetzung des Amalgams nach den indirekten, schon im allgemeinen Teil (S. 574 u. 575) erwähnten Methoden ermittelt. Dieselben ergaben mit Sicherheit die Existenz von Ag_3Hg_4 und AgHg. Die Bildungswärme für 1 Mol Ag_3Hg_4 wurde durch Untersuchung des Gleichgewichtszustands: $14Hg + 6Ag^{\cdot} \rightleftarrows 3Hg_2^{\cdot\cdot} + 2Ag_3Hg_4$ zu 7336 g-cal ermittelt (vergl. S. 558).

Ogg wies ferner nach, daß die Zersetzungsspannungen von Silber- und Mercuronitratlösungen sehr naheliegen und bei einer gewissen Konzentration (ca. $^1/_{10}$ äquiv.) einander gleich werden.

Aus einer gemischten Lösung von Mercuro- und Silbernitrat scheiden sich beide Metalle als Amalgam ab, und zwar bei niederer Spannung, als sie den reinen Metallen zukommt. Zum Nachweis dieser Tatsache wurden Ketten von folgendem Schema untersucht:

Hg	Hg_2Cl_2, $^1/_1$nKCl	$^1/_{10}HNO_3$	$^1/_{10}$ $\frac{Hg_2(NO_3)_2}{2}$ $^1/_{10}$ HNO_3	Pt
Hg	Hg_2Cl_2, $^1/_1$nKCl Normalelektrode.	$^1/_{10}HNO_3$	$^1/_{10}$ $AgNO_3$ $^1/_{10}$ HNO_3	Pt

Die Ketten wurden eine Minute kurz geschlossen und darauf die E.M.K. gemessen. Der Strom fließt in der Kette von links nach rechts und schlägt das Hg resp. Ag auf dem Platin (Platinspitze) nieder. In der folgenden Tabelle sind die EMK der Silber- und der gemischten Silber-Quecksilberelektrode gegen die Normalelektrode verzeichnet.

$AgNO_3$ in $^1/_{10}nHNO_3$	Volt		Volt
$^1/_{293,4}$ norm.	0,3850	$^1/_{25}HgNO_3$ in $^1/_{10}HNO_3$	0,4461
$^1/_{48,12}$ „	0,4178	„ + $^1/_{418,6}$ $AgNO_3$	0,4479
$^1/_{14,94}$ „	0,4386	„ + $^1/_{227,6}$ „	0,4500
$^1/_{6,92}$ „	0,4611	„ + $^1/_{64,43}$ „	0,4591
$^1/_{2,98}$ „	0,4813	„ + $^1/_{16,02}$ „	0,4766
		„ + $^1/_{9,46}$ „	0,4830
		„ + $^1/_{5,26}$ „	0,4894
		„ + $^1/_{3,92}$ „	0,4937

Ferner sind die EMK der Ag- sowie Ag-Hg-Elektrode, bezogen auf eine Wasserstoffelektrode = 0, wiedergegeben, wobei die an den Berührungsstellen der Säuren und Salzlösungen auftretenden EMK in Rechnung gezogen wurden. Für die H-Elektrode in normaler HCl wurde = 0,310 Volt angenommen (Neumann).

$AgNO_3$ in $^1/_{10}HNO_3$		Volt
$^1/_{293,4}$	norm.	— 0,6776
$^1/_{48,12}$	„	— 0,7104
$^1/_{14,94}$	„	— 0,7312
$^1/_{6,92}$	„	— 0,7537
$^1/_{2,98}$	„	— 0,7740

			Volt
$^1/_{25}HgNO_3$	in	$^1/_{10}HNO_3$	— 0,7387
„	+	$^1/_{418,6}AgNO_3$	— 0,7405
„	+	$^1/_{227,3}$ „	— 0,7426
„	+	$^1/_{64,43}$ „	— 0,7517
„	+	$^1/_{16,02}$ „	— 0,7692
„	+	$^1/_{9,46}$ „	— 0,7756
„	+	$^1/_{5,26}$ „	— 0,7820
„	+	$^1/_{3,32}$ „	— 0,7863

In der graphischen Darstellung (Abszisse: Verdünnungen des $AgNO_3$) bezieht sich die punktierte Linie auf den Fall, daß aus den Mischungen die reinen Metalle ausgeschieden werden. Die Betrachtung der Kurven läßt besonders deutlich ersehen, daß das Amalgam, da es bei niederer Spannung ausgeschieden wird, ein edleres Metall ist als jedes seiner Bestandteile.

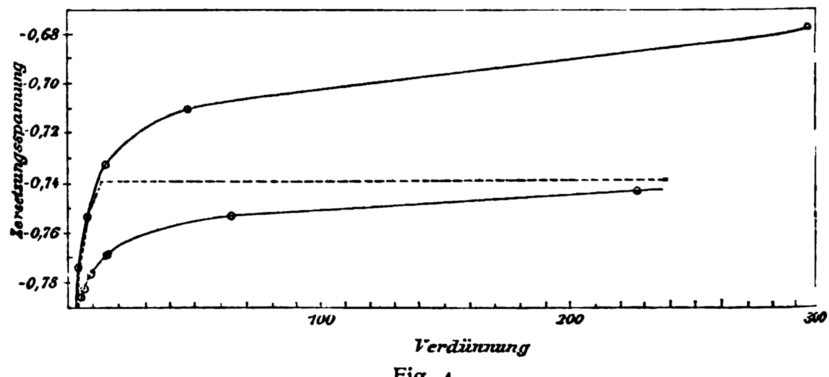


Fig. 4.

Über andere Amalgame, z. B. Ag_2Hg_4, deren Existenz aber noch nicht genügend sicher steht, s. Littleton[160a]), Berthelot.[160b])

Goldamalgam. Gold amalgamiert sich schon in der Kälte. Beim Erhitzen beider Metalle bis zum Kochen des Quecksilbers erfolgt sehr leicht die Bildung eines teigförmigen Amalgams, das bekanntlich zur heißen Vergoldung dient. Bei vorsichtigem Erhitzen des Amalgams bleibt das Gold meistens kristallinisch zurück.

Von chemischen Verbindungen(?) der beiden Metalle sind beschrieben: Au_8Hg, vierseitige glänzende Prismen, Henry[161]), Au_2Hg_3, Sonnenschein[162]), $AuHg_2$, Crookewitt.[163])

Zink- und Cadmiumamalgam. Die dem Quecksilber in mancher Hinsicht nahe stehenden Metalle Zink und Cadmium lösen sich beträchtlich leichter in Quecksilber als die übrigen Schwermetalle und diese kristallisierten Amalgame besitzen eine weit größere Metallkonzentration als die bis jetzt aufgeführten.

Zinkamalgam. Ältere Literatur: Regnault[164]), Damour[165]), Bischof.[166]) Die Vereinigung beider Metalle erfolgt schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen. Die Darstellung des Amalgams geschieht nach Kerp und Böttger[119]) am besten durch Elektrolyse einer gesättigten Zinksulfatlösung mit Quecksilber als Kathode. Das so gewonnene Amalgam stellt eine silberweiße, dickflüssige, mit harten Kristallen durchsetzte Masse dar, welche sich an der Luft nicht verändert und von verdünnter Salzsäure nur langsam angegriffen wird. Aus der folgenden von Kerp und Böttger mitgeteilten Tabelle

Löslichkeitsbestimmungen bei Zinkamalgam

Temperatur	Konzentration der flüssigen Amalgame Proz. Zn	Löslichkeit in Quecksilber Proz. Zn
0°	1,59	1,62
25°	2,10	2,15
46,5°	2,94	3,03
56°	3,09	3,20
64,5°	3,33	3,44
81,5°	4,87	5,12

geht hervor, daß die Löslichkeit des Zinks im Quecksilber bis zur Temperatur 81,5° stetig ansteigt. Bei 89,5° und 99° wurden dagegen für die Löslichkeit geringere Werte gefunden als bei 81,5°. Die Analysen der bei den verschiedenen Temperaturen beständigen Bodenkörper ergaben überaus regellose Zahlen, was sich teilweise daraus erklärt, daß die festen Amalgame äußerst hartnäckig die Mutterlauge zurückhalten, so daß eine saubere Trennung mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Vorläufig lassen sich die von Kerp und Böttger erhaltenen Zahlen noch nicht weiter verwerten.

Die Schmelzpunkte, d. h. die Temperaturen der beginnenden Kristallisation, der Zn-Hg-Legierungen sind nach Puschin (s. S. 577) folgende:

Atomproz. Hg	Schmelzpunkt
5,1	396
15,1	354
20,4	334
25,0	317
33,3	285 (die Leg. erstarrt vollständig unter 200°)
40,0	262,3
56,8	196,7 (die Leg. erstarrt vollständig unter 100°)
66,6	155,0
71,4	134,8 (die Leg. erstarrt vollständig unter 70°)
82,0	88,25
87,4	51,5
97,4	ca. —41,5

Der eutektische Punkt (ca. 4 Atomproz. Zn) liegt bei —42,5°.

Cadmiumamalgam. Ältere Literatur: Gangoin[167]), Wood.[168]) Cadmium löst sich in Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur unter beträchtlicher Wärmeabsorption.

Außer auf diesem direkten Wege kann das Amalgam auch durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Cadmiumsulfat oder durch Elektrolyse einer gesättigten Cadmiumsulfatlösung gewonnen werden. Das so erhaltene körnig-kristallinische, silberglänzende und luftbeständige Amalgam besitzt annähernd die der Formel Cd_2Hg_7 entsprechende Zusammensetzung; wie die Zinklegierung hält es die Mutterlauge hartnäckig zurück. Wird bei der Darstellung des Amalgams mit einem stärkeren Strome bis zum Sieden der Lösung elektrolysiert, so erhält man ein bedeutend konzentrierteres Amalgam, welches sich in drei Schichten absondert, die einen verschiedenen Prozentgehalt an Metall aufweisen (Kerp und Böttger[119]). Die Lösungen des Cadmiums bleiben beim Abkühlen längere Zeit übersättigt.

(Die Tabelle über Löslichkeit des Cadmiums in Quecksilber nach Kerp und Böttger siehe nächste Seite oben.)

Die Annahme Kerps, daß Quecksilber mit Cadmium eine bestimmte chemische Verbindung Cd_2Hg_7 mit abgegrenztem Beständigkeitsintervall bilde, hat sich zufolge neuerer Untersuchungen von Puschin und Biyl[169]) als nicht richtig erwiesen, von denen besonders letzterer die Erstarrungsfigur der Cadmium-Queksilber-Legierungen durch sorgfältige Messungen klar gestellt hat. Da diese Untersuchung für die Theorie des Cadmiumelements von Bedeutung ist, möge sie hier etwas genauer besprochen werden. Darnach bilden Quecksilber und Cadmium zwei Reihen von Mischkristallen, welche eine Lücke einschließen. In dem beistehenden Diagramm bedeuten AC und CB die thermometrisch und dilatometrisch ermittelten Anfangserstarrungspunkte der flüssigen Gemische mit dem Knickpunkt C bei 188°. AE und BD geben die dilatometrisch gefundenen Enderstarrungspunkte der Legierungen. Alle flüssigen Mischungen längs AC sind koexistent mit festen Mischungen, deren Cadmiumkonzentrationen durch die entsprechenden Punkte der Linie AD dargestellt werden; das gleiche gilt von den flüssigen und festen Gemischen längs CB und BD. Im Punkte C, bei 188°, können hingegen mit dem flüssigen Gemisch zwei Arten von Mischkristallen von der Konzentration D und E mit etwa 75 und 77° Cadmium im Gleichgewicht sein, hier ist also eine Lücke zwischen den beiden Mischungsreihen vorhanden. Durch Bestimmung der EMK von Ketten (s. Fig. 6):

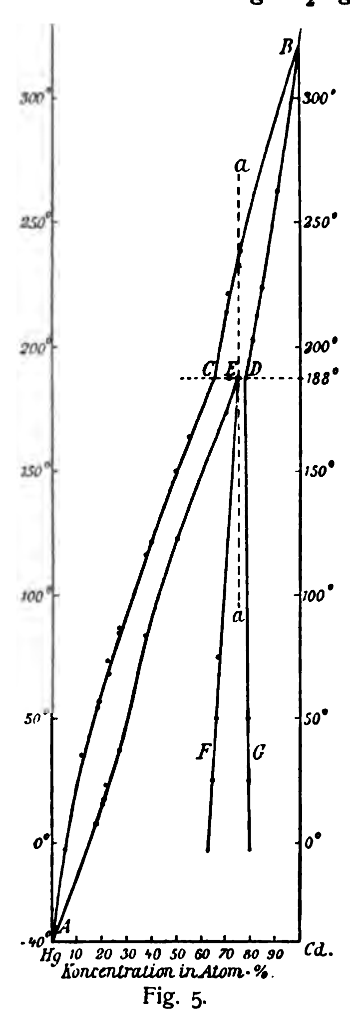


Fig. 5.

Cd-Amalgam variabl. Zusammensetzung	765,4 g $CdSO_4$ $^8/_3\,H_2O$ auf 1 Liter	Cd-Amalgam 12,04 Atom-proz. Cd

wurde konstatiert, daß auch bei niederen Temperaturen ein Entmischungsgebiet besteht, das

Löslichkeit des Cadmiums in Quecksilber nach Kerp und Böttger (l. c.).

Temperatur	Konzentration der flüssigen Amalgame Proz. Cd	Löslichkeit in Quecksilber Proz. Cd
0°	3,17	3,27
25°	5,58	5,91
35°	6,99	7,52
40,5°	7,78	8,44
56,8°	10,34	11,53
73°	13,71	15,89
89°	17,45	21,14
99°	19,63	24,42

durch die Linien FE und GD begrenzt wird. Bewegen wir uns also unterhalb 188° auf einer Horizontalen zur Konzentrationsachse, so kommen wir aus dem Gebiet der flüssigen Gemische nach Überschreitung von AD in das erste Entmischungsgebiet, das heterogene System fest + flüssig, von hier aus

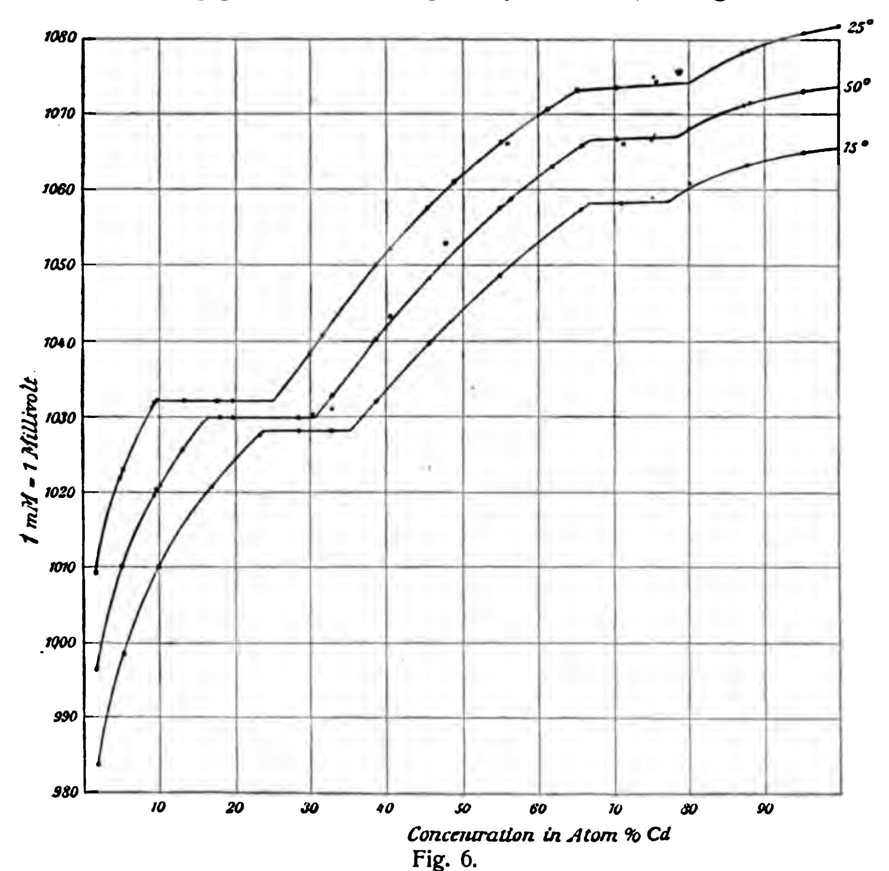


Fig. 6.

über das feste Gebiet in das zweite Entmischungsgebiet zwischen den Schnittpunkten der Horizontalen mit EF und DG. Alle Mischungen müssen also hier ein Konglomerat zweier Arten von Mischkristallen darstellen.

Mit Hilfe der Erstarrungsfigur sowie mit Kenntnis der Abhängigkeit der EMK von der Zusammensetzung der Amalgame bei verschiedenen Temperaturen ist es möglich, die bei den Cadmiumelementen von Jaeger, Cohen u. a. beobachteten Unregelmäßigkeiten zu erklären.

Die von Biyl beobachteten Anfangserstarrungspunkte der verschiedenen flüssigen Amalgame sind folgende:

Atomproz. Cd	Erstarrungspunkt	Atomproz. Cd	Erstarrungspunkt
0	—38,8	27,22	84,6
0,47	—36,4	40,04	121,6
0,94	—34,6	50,28	149,6
5,52	—1,6	55,10	163,6
12,44	+34,0	64,33	190,8
18,39	54,4	70,90	214,6
22,21	68,8	74,58	237,3
		84,96	273,4
		100	320,8

Aluminiumamalgam. Das Amalgam wurde von Cossa[170]) durch Zusammenschmelzen der beiden Metalle in einem indifferenten Gase erhalten. Infolge der Amalgamierung ist anscheinend die Lösungstension des Metalles stark vergrößert worden. Amalgamiertes Aluminium verliert an der Luft rasch seinen Glanz, erweist sich als äußerst empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit, zersetzt das Wasser lebhaft, das Metall ist „aktiv“ geworden. Es genügen kleine Mengen von Quecksilber, um große Mengen von Aluminium zu aktivieren (H. Wislicenus[171])). Von H. Wislicenus und Kaufmann[172]) ist amalgamiertes Aluminium als neutrales Reduktionsmittel für organisch-chemische Zwecke vorgeschlagen worden.

S. ferner Lieben[173]), Tissier[174]), Neesen.[175])

Ceramalgam wurde von Muthmann und Beck[175a]) durch Eintragen von Cer in siedendes Quecksilber erhalten. Die Legierungen sind flüssig, wenn der Cergehalt nicht über 3 Proz. steigt, bei 3—8 Proz. Cer erhält man Produkte von teigiger Konsistenz, höherprozentige (bis 16 Proz. Cer) sind bei gewöhnlicher Temperatur fest. Die Legierungen reagieren mit Wasser sofort unter Wasserstoffentwicklung und sind gegen feuchte Luft sehr empfindlich, s. a. Cl. Winkler.[175b]) Amalgame des Ce, Di, Y, Zr und Th durch Elektrolyse der Salzlösungen an Quecksilberkathoden darzustellen, gelang nicht (Kettembeil[127])).

Thalliumamalgam. Beide Metalle legieren sich leicht zu einem kristallisierbaren Amalgam.

$HgTl_2$ Carstanjen[176]), Hg_5Tl_2, $Hg_{10}Tl_2$ Regnault.[177])

Die Existenz bestimmter Verbindungen dürfte jedoch hier wie bei anderen Schwermetallen fraglich sein.

Zinnamalgam. Zinn und Quecksilber vereinigen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bindung von Wärme. Es ist leicht nach den gewöhnlichen Methoden darstellbar. Die festen Zinnamalgame sind weiß wie Zinn, spröde und kristallisieren in Würfeln. Die spezifischen Gewichte der kristallisierten Legierungen, für welche auch bestimmte Formeln angegeben sind, wurden von Kupffer[178]) und Matthiessen[179]) bestimmt. Beim

Schütteln der Amalgame mit verdünnter Schwefelsäure bei Gegenwart von Luft bildet sich Wasserstoffsuperoxyd (Schönbein[180]). Das Amalgam findet für Spiegelbelegungen Verwendung.

Die folgende Tabelle enthält die Schmelzpunkte (Temperaturen bei beginnender Kristallisation einiger Hg-Sn-Legierungen nach Puschin[181]):

Atomproz. Hg	Schmelzpunkt	Atomproz. Hg	Schmelzpunkt
0	231,5	54,6	122,75
0,7	229,4	60,1	114,0
3,0	224	66,7	105
7,8	215,5	69,2	101,5
16,2	199,75	74,6	93,5
26,4	180,0	87,4	81,5
30,9	170,5	93,2	ca. 72
36,2	159,25	97,4	ca. 45
45,7	140,5		

Über Amalgampotentiale bei Zinn-Quecksilber-Legierungen s. Backhuis-Roozeboom.[182])

Bleiamalgam entsteht aus den beiden Metallen unter Wärmeabsorption und ist auch durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Bleiacetat, sowie elektrolytisch darstellbar. Nach Puschin[181]) bildet Blei mit Quecksilber keine chemischen Verbindungen, sondern isomorphe Mischungen, worauf besonders die Tatsache hindeutet, daß die tatsächlich beobachteten Schmelzpunkte der bleireicheren, mehr als 60 Proz. Pb enthaltenden Legierungen mit den nach der Mischungsregel berechneten gut übereinstimmen; hiernach scheint die Ansicht von H. Fay und E. North[183]), daß in den Legierungen mit mehr als 65 Proz. Blei eine Verbindung Pb_2Hg vorhanden sei, nicht zuzutreffen.

Puschin (l. c.) bestimmte folgende Schmelzpunkte der Blei-Quecksilber-Legierungen:

Atomproz. Hg	Schmelzpunkt	Atomproz. Hg	Schmelzpunkt
2,6	318,5	54,7	149,5
6,3	305,25	63,5	129,5
11,0	288,0	68,4	120,25
16,6	267,5	75,0	110,5
27,0	232	83,0	101
35,8	204	86,4	96,75
40,6	189,5	89,7	90,75
50,0	162,5	98,2	unter 23

Über spezifische Gewichte der Bleiamalgame s. Matthiessen[185]); über elektrisches Leitvermögen Weber.[186])

Ältere Literatur s. bes. Schumann[155]), Bauer.[184])

Wismutamalgam entsteht aus den Elementen schon bei gewöhnlicher Temperatur, leichter beim Eintragen von heißem Quecksilber in geschmolzenes Wismut.

Schmelzpunkte der Hg-Bi-Legierungen nach Puschin (l. c.).

Atomproz. Hg	Schmelzpunkt	Atomproz. Hg	Schmelzpunkt
2,7	261,75	50,0	156,75
6,2	254,0	60,0	133,75
10,0	245	66,7	117,25
12,1	240,5	73,0	104,5
15,7	233	79,4	90,0

Atomproz. Hg	Schmelzpunkt	Atomproz. Hg	Schmelzpunkt
20,0	224	83,7	81,75
25,0	213,25	95,8	ca. 44,0
33,3	195,75	98,6	18
40,0	182,0		
45,0	169,5		

Die Dichten der Wismutamalgame sind von Calvert und Johnson[187], die elektrischen Leitfähigkeiten von Michaelis[188] und Matthiessen[189] bestimmt.

Ältere Literatur: Crookewitt[190], Schönbein.[191]

Schließlich sei daran erinnert, daß für manche technische Zwecke Legierungen hergestellt werden, welche außer Quecksilber zwei und mehr Metalle enthalten.

So wird das aus 2 Tln. Hg, 1 Tl. Zn und 1 Tl. Sn bereitete Kienmayersche Amalgam für die Reibzeuge der Elektrisiermaschinen angewendet.

Eine aus Blei, Antimon und etwas Quecksilber bestehende Legierung (Marinemetall) wurde zum Beschlagen der Schiffe benutzt.

Die aus 100 Tln. Hg, 310 Tln. Pb, 497 Tln. Bi und 177 Tln. Sn bestehende, bei gewöhnlicher Temperatur feste Legierung ist durch einen sehr niedrigen Schmelzpunkt (ca. 77°) ausgezeichnet. Literatur: Jordan[192], Doebereiner[193], Phipson[194], Brame.[195]

Eine sehr ausführliche Zusammenstellung der Literatur über Amalgame und Legierungen des Quecksilbers findet man bei Sack.[196]

Mercurosalze.

Die Salze der Mercuroreihe sind nach der Formel Hg_2X_2 zusammengesetzt. In wässriger Lösung der Salze besteht das zweiwertige Ion $Hg_2^{\cdot\cdot}$, nur in ganz verdünnter Lösung scheinen auch $Hg^{\cdot}$-Ionen existenzfähig zu sein, womit natürlich ein Wertigkeitswechsel eintritt. Im Gegensatz zu dem Mercuriion ist das Ion $Hg_2^{\cdot\cdot}$ durch größere Elektroaffinität ausgezeichnet, womit eine Reihe von Eigenschaften in Beziehung zu stehen scheinen, vor allem die wenig ausgesprochene Neigung des Mercuroions zur Bildung von Komplex- und Doppelsalzen. Infolge der größeren Stärke der den Salzen zugrunde liegenden Base: $Hg_2(OH)_2$ sind die Mercurosalze weniger hydrolytisch gespalten als diejenigen der anderen Wertigkeitsstufe (s. bei Mercuroperchlorat).

Die Löslichkeitsverhältnisse wurden schon früher kurz angedeutet. Die Halogenide und das Rhodanid sind schwer löslich außer dem Mercurofluorid, schwer löslich ist ferner das Sulfat, leicht löslich sind die Salze mit einigen sauerstoffhaltigen Anionen, wie NO_3', ClO_3' und besonders ClO_4'.

Nach der $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration in der gesättigten Lösung einiger schwer löslicher Mercurosalze ordnen sich dieselben in folgende Reihe ein:

Chromat,
Phosphat,
Carbonat,
Chlorid,
Rhodanid,
Bromid,
Oxyd,
Jodid (Immerwahr, l. c. s. S. 562).

Die Mercurosalze werden erhalten, indem man Hg_2O oder Hg_2CO_3 in der betreffenden Säure auflöst oder durch Behandeln des entsprechenden Mercurisalzes mit metallischem Quecksilber; letztere Reaktion führt zu dem auf S. 554 ausführlich behandelten Gleichgewichtszustande:

$$Hg^{\cdot\cdot} + Hg \rightleftarrows Hg_2^{\cdot\cdot}.$$

Bei schwer löslichen Salzen führt häufig doppelter Umsatz zum Ziel, indem man Mercuronitrat mit dem erforderlichen Alkalisalz fällt.

Nichtexistenz einzelner Mercurosalze. Letztere Reaktion liefert manchmal statt des zu erwartenden Mercurosalzes ein Gemisch von Mercurisalz und metallischem Quecksilber, während das Mercurosalz in analytisch nachweisbaren Mengen nicht gebildet ist. Die Reaktion wird in diesem Sinne in obiger Formel von rechts nach links verlaufen, wenn die Konzentration der Mercuriionen durch Schwerlöslichkeit des Salzes, Komplexbildung oder anomale Dissoziation sehr gering ist.

Aus diesem Grunde erhält man beim Versetzen einer Mercuronitratlösung mit Alkali-Cyanid oder H_2S statt des zu erwartenden Mercurocyanids resp. -sulfids die entsprechenden Mercurisalze neben dem Metall. Den gleichen Verlauf nimmt die Reaktion zwischen Mercuronitrat und einigen Säureamiden, z. B. Succinimid und Acetamid, da die in Frage kommenden Mercuristickstoffsalze äußerst wenig dissoziiert sind.

Anomale Salze, d. h. solche mit äußerst geringem $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Dissoziationsgrad, kommen anscheinend nicht vor. Alle jetzt zu behandelnden Mercurosalze geben die früher (S. 562) aufgeführten $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentrationen.

Mercurofluorid, Hg_2F_2, ist durch Lösen von frisch gefälltem Mercurocarbonat in wässriger Flußsäure oder durch Umsetzung von Silberfluorid mit Kalomel erhalten worden (Finkener[197]). Es bildet ein gelbliches Kristallpulver, welches aus verdünnter Flußsäure umkristallisiert werden kann.

Der schwächer sauren Natur der Flußsäure und seiner größeren Löslichlichkeit entsprechend, wird Mercurofluorid im Gegensatz zu den anderen Mercurohalogenen durch Behandeln mit Wasser in HF und Hg_2O hydrolysiert. Am Licht färbt sich das Salz schwarz.

Mercurochlorid, Kalomel, Hg_2Cl_2, kommt in der Natur als Quecksilberhornerz, im quadratischen System kristallisierend, vor.

Die Darstellung des Kalomels geschieht entweder auf trockenem Wege, wie es die Pharmakopöe verlangt, durch Sublimation eines fein geriebenen Gemenges von Quecksilber und Sublimat oder auf nassem Wege durch Fällen einer verdünnten Mercuronitratlösung mit Kochsalz.

Das sublimierte Kalomel stellt meist eine weiße, fasrige Masse dar, das gefällte besteht aus mikroskopischen Nädelchen; die Dichte schwankt zwischen 6,56—7,41. Beim Erhitzen färbt es sich gelb, bei Glühhitze verdampft es, ohne vorher zu schmelzen. Die Dampfdichte wurde von Mitscherlich[198]), Deville und Troost[199]), Fileti[200]) oberhalb 400° der Formel HgCl entsprechend gefunden. Über den Zustand des Kalomeldampfes ist viel diskutiert worden; höchstwahrscheinlich ist er im Sinne der Gleichung: $Hg_2Cl_2 = Hg + HgCl_2$ zerfallen, denn ein in den Dampf gebrachtes Goldblättchen wird sofort amalgamiert; vergl. Harris und V. Meyer[201]), dagegen Fileti.[202]) Der Versuch von Brereton Baker[202a]), wonach die Dampfdichte bei absoluter Trockenheit der Formel Hg_2Cl_2 entspricht, entscheidet wohl im Sinne der Dissoziation in $Hg + HgCl_2$ unter gewöhnlichen Umständen, zumal bei dieser Trockenheit auch die Amalgamation von Gold ausbleibt.

Der Dampfdruck des festen Kalomels wurde von Niederschulte[202b]) nach der Mitführungsmethode bestimmt (s. a. Arctowski[202c])).

Temperatur	Dampfdruck in mm Hg
90	0,004
100	0,0089
120	0,016
140	0,038
160	0,15
180	0,45

Die Bildungswärme des festen Salzes ist nach Varet[203]):

$$Hg_{2\,\text{flüss.}} + Cl_{2\,\text{gasf.}} = Hg_2Cl_{2\,\text{fest}} + 626{,}3\ \text{K}.$$

Die $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration in der gesättigten, rein wässrigen Kalomellösung ist von verschiedenen Seiten auf elektromotorischem Wege bestimmt worden, so von Behrend[204]) mit Hilfe der Kette:

$$Hg \mid Hg_2Cl_2,\ {}^1/_{10}\,n\,KCl \mid {}^1/_{10}\,n\,\frac{Hg_2(NO_3)_2}{2} + HNO_3 \mid Hg = 0{,}391\ \text{Volt}$$

zu $1{,}6 \times 10^{-6}$;

Ogg[205]) berechnet dieselbe Größe aus der Kette:

$$Hg \mid Hg_2Cl_2,\ 1\,n\,KCl \mid {}^1/_{10}\,n\,\frac{Hg_2(NO_3)_2}{2} + 1\,n\,HNO_3 \mid Hg = 0{,}466\ \text{Volt}$$

zu $1{,}0 \times 10^{-6}$.

Ähnliche, ebenfalls kleinere Werte finden Ley und Heimbucher[206]) mit Hilfe der Ketten:

$$Hg \mid Hg_2Cl_2,\ 0{,}1\,n\,KCl \mid 0{,}1\,n\,\frac{Hg_2(ClO_4)_2}{2} \mid Hg = 0{,}420\ \text{Volt}\ (20^0)$$

und

$$Hg \mid Hg_2Cl_2,\ 0{,}01\,n\,KCl \mid 0{,}1\,n\,\frac{Hg_2(ClO_4)_2}{2} \mid Hg = 0{,}472\ \text{Volt}\ (20^0),$$

nämlich: $0{,}72 \times 10^{-6}$ resp. $0{,}79 \times 10^{-6}$.

(Die Konzentration der $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionen in der ${}^1/_{10}$ äquiv. Mercuroperchloratlösung wurde zu 0,035 angenommen.)

Für die Ionenkonzentration in der Decinormal- und Normalelektrode ergeben sich daraus die Werte ($Hg_2^{\cdot\cdot} = 120\,Hg^{\cdot\cdot}$ s. S. 554)

$Hg_2^{\cdot\cdot} = 2{,}0 \cdot 10^{-16}$ und $3{,}5 \cdot 10^{-18}$. $Hg^{\cdot\cdot} = 1{,}7 \cdot 10^{-18}$ und $3 \cdot 10^{-20}$.

Die Leitfähigkeit der gesättigten Kalomellösung beträgt bei 18^0 nach Kohlrausch[207]) $\varkappa = 1{,}2 \times 10^{-6}$. Versucht man daraus die Löslichkeit des Stoffes zu berechnen, so ergibt sich der Wert: $6{,}5 \times 10^{-6}$. Dieser Wert ist aber zu hoch, teils wegen Hydrolyse des Kalomels, die sicher in geringem Betrage vorhanden, teils wegen Spaltung des Kalomels in ($Hg + HgCl_2$) und daraus entstehender Hydrolyse des Sublimats. Das Löslichkeitsprodukt $Hg_2^{\cdot\cdot} \cdot Cl'^2 = 3{,}5 \cdot 10^{-18}$ bei 25^0.[340])

Kalomel färbt sich, wie die anderen Mercurohalogene, im Licht dunkel, höchstwahrscheinlich unter Zersetzung in Metall und Sublimat. Konzentrierte Lösungen von Chloriden, wie HCl, NaCl, NH_4Cl usw., wirken merklich lösend auf Mercurochlorid ein. Die Reaktion erklärt sich aus dem Gleichgewichtszustand

$$Hg_2Cl_2 \rightleftarrows HgCl_2 + Hg \text{ resp. } Hg_2^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Hg + Hg^{\cdot\cdot},$$

indem die Zahl der $Hg^{\cdot\cdot}$-Ionen durch Komplexsalzbildung wie K_2HgCl_4 u. a.

stark vermindert wird. Die verschiedenen Chloride wirken je nach ihrer Cl'-Ionenkonzentration etwas verschieden, z. B. lösen sich in 1 l 5 n NaCl, HCl, $^1/_2 CaCl_2$ nach Richards u. Archibald[17]) 0,64 resp. 0,50 resp. 0,36 g $HgCl_2$ aus Hg_2Cl_2 auf. Kalomel wirkt seiner Dissoziation in $Hg + HgCl_2$ entsprechend wie eine schwerlösliche Modifikation des Sublimats von der Löslichkeit ca. $3 \cdot 10^{-6}$ Mol/l (Abegg[340])). Näheres s. S. 637.

Mercurobromid, Hg_2Br_2, ist entweder durch Umsetzung eines löslichen Mercurosalzes mit einem Bromid oder durch längere Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf das Metall darstellbar.

Das sublimierte Bromid stellt eine weiße, fasrige Masse, das gefällte ein weißes Kristallpulver dar; durch Lösen des letzteren in heißer Mercuronitratlösung wird das Bromid in weißen, perlmutterglänzenden, tetragonalen Blättchen gewonnen. Spezifisches Gewicht: 7,037.

Mercurobromid verflüchtigt sich bei schwacher Glühhitze. Die von Mitscherlich[208]) bestimmte Dampfdichte entspricht ebenfalls der einfachen Formel: HgBr oder wahrscheinlicher (s. Hg_2Cl_2 S. 599) $Hg + HgBr_2$.

$$\text{Bildungswärme: } Hg_{2\,\text{flüss.}} + Br_{2\,\text{flüss.}} = Hg_2Br_{2\,\text{fest}} + 490{,}5\ \text{K}$$

(Varet, l. c.). Aus der freien Bildungsenergie (nach der Thomsonschen Regel) und den Zersetzungsspannungen berechnet sich nach Bodländer[209]) die Ionenkonzentration in der gesättigten Lösung zu $0{,}83 \times 10^{-7}$ Mole, während aus der von Goodwin[210]) gemessenen Kette

$$Hg \mid Hg_2Br_2\ 0{,}1\ n\ KBr \mid 0{,}1\ n\ KCl, Hg_2Cl_2 \mid Hg = 0{,}1338\ \text{Volt}\ (17^0)$$

ein kleinerer Wert, nämlich $[Hg_2{}^{\cdot\cdot}] = 0{,}20 \times 10^{-7}$, folgt. (Die Abweichung beruht wohl darauf, daß die Thomsonsche Regel auf diesen Fall nicht anwendbar ist.) Das Löslichkeitsprodukt (25^0) ist $Hg_2{}^{\cdot\cdot} \cdot Br'^2 = 1{,}3 \cdot 10^{-21}$.

Die freie Energie der Bildung des Mercurobromids aus Mercurochlorid resp. Mercuroacetat und KBr ist von Bugarszky (l. c.) durch Messung der EMK der Ketten:

$$Hg \mid \underbrace{Hg_2Cl_2, 0{,}01\,n\,KCl}_{n\,KNO_3} \mid \overleftarrow{n\,KNO_3} \mid \underbrace{0{,}01\,n\,KBr,\ Hg_2Br_2}_{n\,KNO_3} \mid Hg \qquad (I)$$

und

$$Hg \mid Hg_2(C_2H_3O_2)_2,\ n\,KC_2H_3O_2 \mid \overleftarrow{n\,KC_2H_3O_2} \mid 0{,}01\,n\,KBr,\ Hg_2Br_2 \mid Hg \qquad (II)$$

ermittelt.

					$\frac{d\varepsilon}{dt}$
Für Kette I ist bei	$t = 43{,}3^0$	18^0	0^0		
	$\varepsilon = 0{,}2149$	0,1285	0,1311	Volt,	$-0{,}000144$
Für Kette II ist bei	$t = 18{,}5^0$	0^0			$\frac{d\varepsilon}{dt}$
	$\varepsilon = 0{,}2474$	0,2667		Volt,	$-0{,}00104$

Mit Beibehaltung der Bezeichnungsweise von S. 564 ist

für I: $F = 2971$; $G = 964$; $F + G = 3935$, während $Q = 4010$ cal gefunden [wurde,

für II: $F = 5717$; $G = 6906$; $G + F = 12620$; $Q = 1200$.

In seinem sonstigen Verhalten gleicht das Mercurobromid dem vorigen Salze und kann analog als eine Modifikation des Mercuribromids von der Löslichkeit $3 \cdot 10^{-6}$ aufgefaßt werden.

Mercurojodid, Hg_2J_2, wird entweder erhalten durch Zusammenreiben

der beiden Elemente unter Befeuchten mit Alkohol oder nach einer der beim Chlorid und Bromid genannten Methoden. Je nach der Darstellung wechselt die Farbe von gelb bis gelbgrün und grün. Diese Farbenverschiedenheiten sind nicht verschiedenen Modifikationen zuzuschreiben, sondern sind die Zeichen einer Zersetzung des Mercurojodids. Die Farbenunterschiede entstammen vielleicht nur mehr oder weniger weitgehender Zersetzung in $HgJ_2 + Hg$, einer Zersetzung, die auch durch Auswaschen fortwährend gefördert wird, indem sehr fein verteiltes, gelbes HgJ_2 sich bildet und einen durch die äquivalente Menge Quecksilbermetall dunkler gefärbten Rest hinterläßt, so daß man Hg_2J_2 als nur in Gegenwart seiner Dissoziationsprodukte $Hg + HgJ_2$ beständig anzusehen hat, und somit über seine Farbe nichts Sicheres aussagen kann.

Das spezifische Gewicht schwankt zwischen 7,64 und 7,75. Beim Erwärmen bis 70° färben sich die Kristalle rötlich, bei ca. 200° sind sie granatrot. Schon bei ca. 190° beginnt die Sublimation.

Bildungswärme nach Varet[203]):

$$Hg_{2\,\text{flüss.}} + J_{2\,\text{fest}} = Hg_2J_{2\,\text{fest, gelbgrün}} + 285{,}5\ \text{K}.$$

Die $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration in der gesättigten Lösung des Quecksilberjodürs berechnet sich aus der Komplexkonstante des Komplexions HgJ_4'' annähernd zu $3{,}1 \times 10^{-10}$ (s. S. 647), das Löslichkeitsprodukt $Hg_2^{\cdot\cdot} \cdot J'^2 = 1{,}2 \cdot 10^{-28}$ bei 25°.

Bugarszkys Messungen (l. c.) der freien Energie der Reaktionen:

$$Hg_2Cl_{2\,(\text{fest})} + 2KJ_{(\text{gelöst})} = Hg_2J_{2\,(\text{gelb})} + 2KCl_{(\text{gelöst})}$$
$$Hg_2Cl_{2\,(\text{fest})} + 2KJ_{(\text{gelöst})} = Hg_2J_{2\,(\text{grünlichgelb})} + 2KCl_{(\text{gelöst})}$$
$$Hg_2(C_2H_3O_2)_{2\,(\text{fest})} + 2KJ_{(\text{gelöst})} = Hg_2J_{2\,(\text{gelb})} + 2K(C_2H_3O_2)_{(\text{gelöst})}$$

ergaben folgendes Resultat:

1. Für die Kettte:

$$\mathrm{Hg} \mid \underbrace{\mathrm{Hg_2Cl_2,\ 0{,}01\ n\ KCl}}_{\mathrm{n\ KNO_3}} \mid \overleftarrow{\mathrm{n\ KNO_3}} \mid \underbrace{\mathrm{0{,}01\ KJ,\ Hg_2J_{2\,gelb}}}_{\mathrm{n\ KNO_3}} \mid \mathrm{Hg}$$

T:	43,3°	18,5°	0°	$\frac{d\varepsilon}{dT}=$
ε:	0,3117	0,3086	0,3131	−0,00027

F = 7134; G = 1819; F + G = 8953; $Q_{\text{beob.}}$ = 9310 cal.

2. Für die Kette:

$$\mathrm{Hg} \mid \underbrace{\mathrm{Hg_2Cl_2,\ 0{,}01\ n\ KCl}}_{\mathrm{n\ KNO_3}} \mid \overleftarrow{\mathrm{n\ KNO_3}} \mid \underbrace{\mathrm{0{,}01\ KJ,\ Hg_2J_{2\,grünlichgelb}}}_{\mathrm{n\ KNO_3}} \mid \mathrm{Hg}$$

T:	43,3°	18,5°	0°	$\frac{d\varepsilon}{dT}=$
ε:	0,3017	0,3083	0,3131	−0,000265

F = 7127; G = 1786; F + G = 8913; $Q_{\text{beob.}}$ = 9160 cal.

3. Für die Kette:

$$\mathrm{Hg} \mid \mathrm{Hg_2(C_2H_3O_2)_2\ n\ KC_2H_3O_2} \mid \underbrace{\overleftarrow{\mathrm{n\ KC_2H_3O_2}} \mid \mathrm{0{,}01\ KOH,\ Hg_2O}}_{\mathrm{n\ KC_2H_3O_2}} \mid \mathrm{Hg}$$

T:	18,5°	0°	$\frac{d\varepsilon}{dT}=$
ε:	0,4277	0,4498	−0,00118

F = 9883; G = 7951; G + F = 17834; $Q_{\text{beob.}}$ = 17275 cal.

Mercurojodid verhält sich im übrigen den beiden vorigen Salzen ziemlich ähnlich; durch Alkalijodid wird es wie diese, und zwar noch bedeutend leichter, in Hg und Komplexsalze des Mercurijodids zerlegt. Es verhält sich in dieser Hinsicht, wie eine Modifikation des Mercurijodids von der Löslichkeit ca. $3 \cdot 10^{-6}$ Mol/l (Abegg[340])).

Kolloidale Halogenquecksilberverbindungen. Das Hydrosol des Mercurochlorids[210a]) entsteht als Adsorptionsverbindung mit Zinnsäure, wenn das Hydrosol des durch Reduktion von Mercurosalzen mit Zinnoxydulsalzen dargestellten Quecksilberzinnsäurepurpurs mit der der Gleichung $Hg + Cl = HgCl$ entsprechenden Menge Chlorwasser oder mit der nach der Gleichung $Hg + HgCl = 2HgCl$ nötigen Menge einer verdünnten Mercurichloridlösung behandelt wird. Man gewinnt so eine milchartige, im durchfallenden Lichte rötlichgelb erscheinende Flüssigkeit, die von allen Elektrolyten in das Gel übergeführt, durch überschüssiges Chlor in eine wahre Lösung des Kristalloids $HgCl_2$ verwandelt wird. In neuester Zeit ist dieses flüssige Hydrosol als Adsorptionsverbindung mit organischen Kolloiden von Galewsky[210b]) durch Umsetzung von Mercuronitrat mit Chlornatrium bei Gegenwart von Eiweißsubstanzen gewonnen und nach längerer Dialyse durch vorsichtiges Eindampfen oder Fällen mit Alkohol in einen festen, haltbaren Körper übergeführt worden, der, außer von Wasser, auch von Alkohol, Äther, ja sogar Benzol in ein flüssiges Sol verwandelt wird. Durch Säure entsteht aus dem flüssigen Hydrosol ein Gel, welches rein ausgewaschen von schwach alkalischem Wasser (genau so wie die Paalschen Adsorptionsverbindungen mit Lysalbin- resp. Protalbinsäure) wieder in das flüssige Hydrosol zurückverwandelt werden kann. Das Präparat wird medizinisch verwendet und als Kalomelol in den Handel gebracht. Auf ganz analoge Weise läßt sich das Hydrosol des Mercurobromids aus dem Quecksilberzinnsäurehydrosol[210a]) gewinnen, welches in jeder Beziehung dem oben beschriebenen Mercurochloridhydrosol gleicht.

Durch Behandlung des Hydrosols der Quecksilberzinnsäure-Adsorptionsverbindung mit alkoholischer Jodlösung entstehen gelbe resp. rötliche Flüssigkeiten[210a]), die bald alles HgJ resp. HgJ_2 absetzen, also nicht als Hydrosole der Quecksilberjodide angesehen werden können. Dieses Verhalten läßt sich offenbar durch schnellen Übergang der Jodide in den kristallinischen Zustand erklären (Lottermoser).

Mercurorhodanid, $Hg_2(CNS)_2$, wird als weißer, kristallinischer Niederschlag durch Fällen einer Mercuronitratlösung mittels Kaliumrhodanid gewonnen (Wöhler[211]).

Die $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration in der gesättigten Lösung des Rhodanids berechnet sich aus den Komplexkonstanten (s. S. 657) zu $1{,}7 \times 10^{-7}$ resp. $1{,}9 \times 10^{-7}$, das Löslichkeitsprodukt (25^0) ist $Hg_2^{\cdot\cdot} \cdot CNS'^2 = 1{,}4 \cdot 10^{-20}$ (Großmann[393])). Das Rhodanür ist also etwas löslicher als das Bromür.

Mercurocyanat, $Hg_2(CNO)_2$, soll nach Wöhler[211]) aus Mercuronitrat und Bariumcyanat als weißer, nach dem Trocknen leicht sich zersetzender Niederschlag entstehen.

Mercuroformiat, $Hg_2(HCO_2)_2$, entsteht durch Fällung von Mercuronitrat mit Natriumformiat. Es bildet weiße Schuppen, löst sich in ca. 250 Tln. Wasser von 17^0 und wird beim Kochen mit Wasser völlig in metallisches Quecksilber, Ameisensäure und Kohlendioxyd gespalten, eine Reaktion, die in der Aldehydnatur der Ameisensäure ihre Erklärung findet. $Hg_2(CHCO_2)_2 = Hg_2 + H_2CO_2 + CO_2$ (Göbel[212]); vergl. Liebig[213])).

Mercuroacetat, $Hg_2(CH_3CO_2)_2$, bildet ebenfalls weiße Schuppen, die beständiger als das vorige Salz sind (Lefort[214]); löslich in 133 Tln. Wasser von 12—15°. Beim Erhitzen auf 250—300° entwickelt es Ameisensäure und Aceton (Heintz[215]).

Mercurooxalat, $Hg_2C_2O_4$, ist ein schwerlösliches weißes Salz, das in Oxalatüberschuß nicht nachweisbar löslich ist.[215a])

Mercurohydroxyd, $Hg_2(OH)_2$. Die den Mercurosalzen zugrunde liegende Base ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht beständig. Vielleicht besteht der hellgelbe Niederschlag aus dieser Verbindung, welchen Bird[216]) beim Fällen einer alkoholischen Lösung von Mercuronitrat mit einer auf —42° abgekühlten, alkoholischen Lösung von Kali erhielt. Dieser zuerst hellgelb ausfallende Körper färbt sich unter dem Einfluß höherer Temperatur sehr bald dunkler und geht anscheinend unter Wasserverlust in

Mercurooxyd, Hg_2O, über. Diese Verbindung wird leicht durch Fällen von Mercuronitrat mittels überschüssiger Natronlauge oder aus Kalomel und Alkali im Dunkeln erhalten. Das Oxyd stellt ein schwarzes, unbeständiges Pulver dar, das sich beim Aufbewahren, schneller im Licht in Quecksilber und Quecksilberoxyd zersetzt. Nach einigen Autoren soll auch der im Dunkeln dargestellte Niederschlag stets freies Quecksilber und Oxyd enthalten (Bruns und v. d. Pfordten[217]), Barfoed[218])).

Das spez. Gew. soll je nach der Darstellung zwischen 8,95 und 10,69 schwanken.

Bildungswärme nach Varet[203]):

$$Hg_{2\,\text{flüss.}} + O_{\text{gasf.}} = Hg_2\,O_{\text{fest}} + 221{,}7\ \text{K}.$$

Durch Reduktion mit geeigneten Mitteln, z. B. phosphoriger Säure, wird es leicht zu Metall reduziert. Die freie Energie der Bildung des Hg_2O aus Hg_2Cl_2 nach der Reaktion:

$$Hg_2\,Cl_2 + 2KOH = Hg_2O + 2KCl + H_2O$$

ist von Bugarszky (l. c.) durch Messung der EMK (ε) der Kette:

$$Hg \mid \underbrace{Hg_2\,Cl_2,\ 0{,}01\,n\,KCl}_{n\,KNO_3} \mid \overrightarrow{n KNO_3} \mid \underbrace{0{,}01\,n\,KOH,\ Hg_2O}_{n\,KNO_3} \mid Hg$$

ermittelt. Es ergab sich für $t = 43{,}3^0 \quad 18{,}5^0 \quad 0^0$

$\varepsilon = 0{,}1846 \quad 0{,}1636 \quad 0{,}1483$

$$\text{woraus: } \frac{d\varepsilon}{dt} = +\,0{,}000837;$$

ferner ist hiernach: $F = +7566$ g cal; $G = -11276$ g cal, $F + G = -3710$ g cal, während die Wärmetönung der Reaktion sich aus den Bildungswärmen der Stoffe zu $Q = -3280$ g cal berechnet. S. S. 564.

Mercurosulfid, Hg_2S, ist unter gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen nicht existenzfähig. Wird eine Lösung von Mercuronitrat mit H_2S oder NaSH-Lösung gefällt, so erhält man ein Gemisch von HgS und S, indem sich das zu erwartende Hg_2S im Sinne der Gleichung:

$$Hg_2S_{\text{fest}} + = HgS_{\text{fest}} + Hg_{\text{fest}}$$

zersetzt. An diese Tatsache knüpft Abel[219]) folgende Betrachtung: Aus der Phasenregel folgt, daß ein zwischen den drei genannten Stoffen bestehendes Gleichgewicht nur bei bestimmter Temperatur existieren kann. Temperaturänderung hat vollständige Umwandlung im einen oder anderen Sinne im Gefolge. Denken wir uns nun im ersten Moment Hg_2S ausgefällt, dem eine gewisse Löslichkeit zukommt, so muß dieses dann so weit zerfallen, daß

$\frac{Hg_2^{\cdot\cdot}}{Hg^{\cdot\cdot}}$ = ca. 120 ist (s. S. 554). Sind ferner im Gleichgewicht alle drei Stoffe als Bodenkörper vorhanden, so gilt:

$$\frac{Hg_2^{\cdot\cdot}}{Hg^{\cdot\cdot}} = \frac{[Hg_2^{\cdot\cdot}][S'']}{[Hg^{\cdot\cdot}][S'']} = \frac{\text{Löslichkeitsprodukt von } Hg_2S}{\text{Löslichkeitsprodukt von } HgS} = \frac{[\text{Löslichkeit von } Hg_2S]^2}{[\text{Löslichkeit von } HgS]^2} = 120.$$

„Wäre also das Sulfid gerade $\sqrt{120} = 11$ mal so schwer löslich als das Sulfür, so würde H_2S aus einer Mercuronitratlösung sowohl Hg_2S als auch $Hg + HgS$ fällen und beide Sulfide wären miteinander (in fester Form oder in gesättigter Lösung) im Gleichgewicht. Da dies nun nicht eintritt, sondern alles Quecksilber als $HgS + Hg$, nicht als Hg_2S ausfällt, so muß die Löslichkeit des Quecksilbersulfids notwendig noch kleiner sein, als der zehnte Teil der Löslichkeit des Quecksilbersulfürs." Diese größere Löslichkeit des Mercurosulfids würde im Einklang mit der von Abegg und Bodländer betonten Tatsache stehen, daß dem Ion mit größerer Haftintensität, hier dem unedleren Mercuroion, die größere Löslichkeit zukommt als dem edleren Mercuriion.

Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß bei anderen Temperaturen Hg_2S beständig ist, so soll nach Antony und Sestini[220]) unterhalb 0^0 aus einer Mercuronitratlösung durch Schwefelwasserstoff Mercurosulfid ausgefällt werden.

Mercurosalze der Halogensauerstoffsäuren. Infolge der größeren Elektroaffinität der Anionen sind die Salze dieser Kategorie durch verhältnismäßig größere Löslichkeit ausgezeichnet als die vorhin erwähnten und zwar scheint diese Eigenschaft in der Reihe: $Hg_2(ClO_3)_2$, $Hg_2(BrO_3)_2$, $Hg_2(JO_3)_2$ also wieder vom Chlor zum Jod hin deutlich abzunehmen. In wässriger Lösung reagieren diese Salze, sofern ihre Löslichkeit einigermaßen beträchtlich merklich sauer, wodurch Hydrolyse angezeigt wird. Diese unter Freiwerden von Säure verlaufende Reaktion vollzieht sich entweder unter direkter Bildung des Oxyds, oder wie beim Sulfat und Nitrat unter Bildung basischer Salze $m\,HgO \cdot nXO$ (XO = Säureanhydrid), die man vielleicht im Sinne Werners resp. Abegg-Bodländers als durch Hg_2O resp. $Hg(OH)_2$ verstärkte Neutralsalze auffassen kann, und die deshalb auch eigentlich bei den Komplexsalzen abgehandelt werden müßten. Da diese Stoffe aber zu den neutralen Salzen infolge ihrer Bildungsweise — die basischen Salze sind manchmal die einzigen faßbaren Produkte bei der Einwirkung von Säure und Base, s. Mercuriperjodat — in naher Beziehung stehen, werden sie gleich nach den neutralen Salzen aufgeführt. Die Isolierung der basischen Salze ist häufig mit Schwierigkeiten verbunden, teils weil diese Zwischenprodukte häufig amorph sind, teils weil man zwecks Feststellung ihrer Zusammensetzung von einer Reinigung durch Auswaschen mit Wasser aus leicht begreiflichen Gründen Abstand nehmen muß. Das Problem der Auffindung der bestimmte chemische Individuen darstellenden basischen Salze ist aber mittels der Phasenregel zu lösen (Hoitsema[220a]), Lash Miller und B. Kenrick[221]), Abegg[222]), Cox[223])).

Durch eine phasentheoretische Betrachtung des Gleichgewichts

$$\underset{\text{norm. Salz, schwer lösl.}}{m\,[HgO \cdot XO]} + o\,H_2O \rightleftarrows \underset{\text{bas. Salz, schwer lösl.}}{[m\,HgO\,nXO]} + \underset{\text{Säure, lösl.}}{[(m-n)\,XO\,o\,H_2O]}$$

kann man ableiten, daß bei allmählicher Verdünnung des Systems die Lösung sich nicht ändert, falls zwei feste Phasen (norm. Salz und bas. Salz, norm. Salz und Oxyd usw.) am Boden liegen, daß hingegen die Konzentration in

der Lösungsphase variabel wird, falls ein Individuum Bodenkörper ist. Man ist also hierdurch imstande, die einzelnen Individuen systematisch aufzusuchen. Ein weiteres Postulat der Phasenlehre ist, daß jedes einzelne Salz, um beständig zu sein, eine Minimalkonzentration der hydrolytisch abgespaltenen Säure fordert; mit Kenntnis dieser Konzentration ist auch eine Reindarstellung des betreffenden Salzes resp. basischen Salzes möglich (Gouy[224]), Cox[225])).

In wässriger Lösung findet bei vielen Salzen der Halogensauerstoffsäuren neben der angedeuteten Hydrolyse sehr weitgehende elektrolytische Dissoziation statt, so daß sich diese Salze den stark dissoziierten ternären Salzen wie $Ba(NO_3)_2$ ziemlich analog verhalten, wie eine beim Mercuroperchlorat ausgeführte Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit bewies.

Wie zu erwarten, werden die trockenen Salze bei höheren Temperaturen, 200—300°, total zersetzt.

Mercurochlorat, $Hg_2(ClO_3)_2$, wird durch Lösen von frisch gefälltem Mercurooxyd in wässriger Chlorsäure und Kristallisierenlassen über Schwefelsäure erhalten. Es bildet große, rhombische, wasserfreie Prismen, die an der Luft Durchsichtigkeit und Glanz verlieren (Wächter[225])). In Wasser und Alkohol lösen sich die Kristalle leicht. Mit brennbaren Substanzen gemischt, explodiert das Salz ebenso heftig wie das Silbersalz. Bis ca. 250° erhitzt, tritt Zersetzung unter Sauerstoffentwicklung und Bildung von $HgCl_2$ und HgO ein.

Mercuroperchlorat, $Hg_2(ClO_4)_2$, wird analog dem vorigen durch Lösen von Hg_2O in wässriger Überchlorsäure in Form feiner Nadeln erhalten, welche sehr hygroskopisch sind und anscheinend mit 6 Molen Kristallwasser kristallisieren (Roscoe[226])). Aus den Leitfähigkeitsmessungen erhellt, daß das Salz merklich hydrolysiert ist (zum Vergleich seien die Werte für $Ba(ClO_4)_2$ aufgeführt).

Äquiv. Leitf. des $Hg_2(ClO_4)_2$ bei 25°. rec. Ω.

v	Λ
5	101,7
10	109,9
20	118,6
32	122,1
64	129,2
128	139,1
256	146,8
512	159,1
1024	175,9

$\Delta = \Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = 53,8$

Äquiv. Leitf. des $Ba(ClO_4)_2$ bei 25°

v	Λ
10	100,5
32	110,9
64	115,1
128	119,7
256	123,3
512	126,9
1024	130,1

$\Delta = \Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = 19,2$

Mit Hilfe der Zuckerinversion wurden folgende Werte der prozentischen Hydrolyse (p) bei den Verdünnungen v (1 g Äquiv. auf v-Litern) gefunden:

v	5	10	20	
p	3,2	3,4	4,1	25°

Die Werte sind wegen der kleinen zu messenden Drehungswinkel nicht sehr genau (Ley und Heimbucher[227]).

Mercuroperchlorat scheidet beim Verdünnen seiner konzentrierten Lösung keine unlöslichen basischen Salze aus; s. die analoge Beobachtung beim Mercuriperchlorat.

Mercurobromat, $Hg_2(BrO_3)_2$. Durch Fällen von Mercuronitrat mit einem löslichen Bromat wird ein Salz obiger Zusammensetzung in Form eines gelbweißen Pulvers erhalten, welches aus wässriger Bromsäure in weißen Blättchen kristallisiert. Beide Formen kristallisieren wasserfrei (Rammelsberg[228]). Beim Behandeln mit heißem Wasser bildet sich das basische Salz: $Hg_2O \cdot Hg_2(BrO_3)_2$ als zitronengelbes, körniges Pulver.

Mercurojodat, $Hg_2(JO_3)_2$. Jodsäure und lösliche Jodate fällen aus Mercuronitrat weißes, in Wasser fast unlösliches Mercurojodat. Bei 250° zersetzt sich das Salz vollständig (Rammelsberg[229]), Lefort[230]).

Mercuroperjodat, $Hg_2(JO_4)_2$, scheint in wässriger Lösung sofort in basische Salze zu zerfallen, denn der aus Mercuronitrat bei Gegenwart von wenig überschüssiger Salpetersäure durch $NaJO_4$ oder $Na_4J_2O_9$, $3H_2O$ entstehende Niederschlag wird als basisches Salz: $4Hg_2O \cdot Hg_2(JO_4)_2$ nach Lautsch[231]) oder $3Hg_2O \cdot Hg_2(JO_4)_2$ nach Rammelsberg[232]) beschrieben. Gelber Niederschlag, der sich leicht in Salpetersäure und Salzsäure löst.

Mercurosalze der Schwefel- und Selensauerstoffsäuren stellen weiße, unlösliche Stoffe dar, welche je nach der Stärke der Säure mehr oder weniger leicht durch Wasser zerlegt werden.

Mercurosulfit, Hg_2SO_3, ist nicht bekannt. Durch Einleiten von SO_2 in eine Suspension von HgO in Wasser bis zum Weißwerden des gelben Oxyds wird ein weißer Niederschlag erhalten, dem nach Rammelsberg[233]) die Zusammensetzung $2Hg_2O \cdot 3SO_2$ oder $3Hg_2O \cdot 4SO_2$ zukommt. Die Verbindung ist äußerst leicht veränderlich und zu Hg_2SO_4 oxydierbar.

Mercurosulfat, Hg_2SO_4, wird durch Auflösen des Metalls in $^1/_2$—1 Teil Vitriolöl in der Hitze oder durch Fällen von Mercuronitrat mittels eines löslichen Sulfats, schließlich auch aus dem Mercurisulfat durch Zusammenreiben mit Quecksilber und zwar wasserfrei erhalten. Nach Hulett[235]) gewinnt man es im Zustande großer Reinheit auch durch Elektrolyse von Schwefelsäure mittels Quecksilberanode. Es stellt ein schweres Kristallpulver oder kleine monokline Prismen dar; in Wasser ist es schwer löslich. Nach Drucker[234]) ist die Löslichkeit L in reinem Wasser und in Lösungen von H_2SO_4 und K_2SO_4 folgende.

	c	L
H_2O		$11{,}71 \times 10^{-4}$
$^1/_2\ H_2SO_4$	0,0400	$8{,}31 \times 10^{-4}$
$^1/_2\ H_2SO_4$	0,1000	$8{,}78 \times 10^{-4}$
$^1/_2\ H_2SO_4$	0,2000	$8{,}04 \times 10^{-4}$
$^1/_2\ K_2SO_4$	0,2000	$9{,}05 \times 10^{-4}$

Hulett[236]) ermittelte folgende Löslichkeitskurve des Hg_2SO_4 in H_2SO_4 von variabler Konzentration:

[Verdünnung = Liter, in denen 1 Mol H_2SO_4 gelöst, s. Fig. 7 folgende Seite].

Die Hg_2-Ionenkonzentration in der gesättigten Lösung ist aus Messungen von Wright und Thompson abgeleitet: $9{,}5 \times 10^{-4}$ (Wilsmore).

Die freie Energie der Bildung von Mercurosulfat aus dem Chlorid ist von Bugarszky mit Hilfe folgender Kette berechnet.

$$\text{Hg} \mid \underbrace{\text{Hg}_2\text{Cl}_2,\ 0{,}01\ \text{n KCl}}_{\text{n KNO}_3} \mid \overrightarrow{\text{n KNO}_3} \mid \underbrace{0{,}01\ \text{n K}_2\text{SO}_4,\ \text{Hg}_2\text{SO}_4}_{\text{n KNO}_3} \mid \text{Hg}$$

$$\text{T:}\quad 43{,}5^0 \qquad 18{,}7^0 \qquad 0^0 \qquad \frac{d\varepsilon}{dT} =$$

$$\varepsilon:\quad 0{,}2857 \qquad 0{,}3015 \qquad 0{,}3131 \qquad -0{,}000627,$$

woraus: $F = 13940$, $G = 8440$, $G + F = 22380$, während $Q = 23330$ cal gefunden wurde.

Mercurosulfat färbt sich am Lichte grau, auch durch Bestrahlung mit ultravioletten und Radiumstrahlen tritt Dunkelfärbung ein (Skinner[235a])). Beim Behandeln mit Wasser färbt es sich, indem durch Hydrolyse basische Salze gebildet werden. Es dient zur Herstellung anderer Mercuroverbindungen; erwähnt sei ferner seine Verwendung als Depolarisator in Normalelementen; hierüber s. die interessante Studie von Hulett. Durch Wasser erleidet das neutrale Hydrolyse, wobei sich als einziges Produkt basisches Mercurosulfat: $Hg_2O \cdot Hg_2SO_4 \cdot H_2O$ bildet. Durch systematische Auslaugungen des neu-

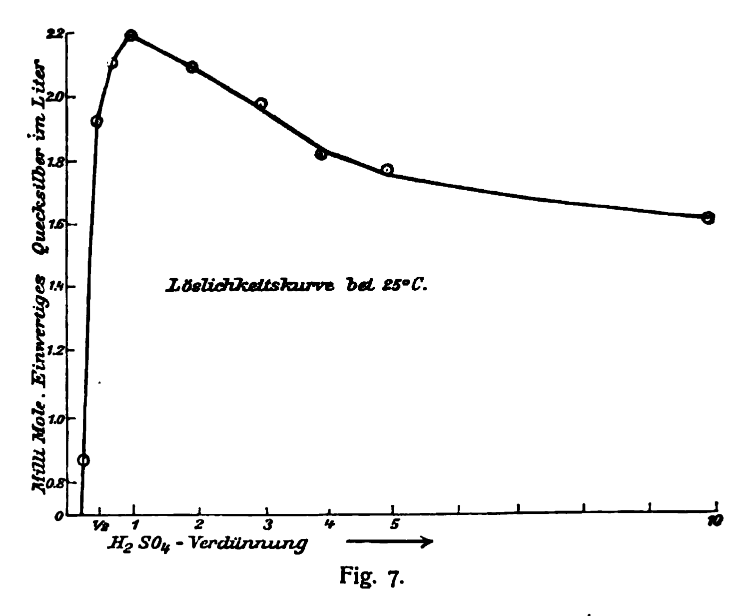


Fig. 7.

tralen Sulfats mit Wasser wurde festgestellt, daß die auf das Salz bei 25° nicht zersetzend einwirkende Schwefelsäure eine Minimalkonzentration von 0,0042 Äquiv. haben muß; für das basische Sulfat ist dieser Wert bei 25° 0,00056.[236])

Das basische Salz stellt ein grüngelbes Pulver dar, das sich in etwa 25000 Tln. Wasser von 25° löst und sich oberhalb 100° zersetzt.

Mercurodithionat, $Hg_2S_2O_6$, wird nach Rammelsberg[237]) durch Lösen von frisch gefälltem Hg_2O in der wässrigen Säure und Abdampfen als farblose Kristallmasse erhalten. Das Salz ist in kaltem Wasser wenig löslich, durch heißes wird es zersetzt.

Mercuroselenit, Hg_2SeO_3, und **Mercuroselenat,** $6\,Hg_2O \cdot 5\,SeO_3$, wurden von Köhler[238]) als weiße, schwerlösliche Niederschläge beschrieben,

die aus Mercuronitrat und den Natriumsalzen der entsprechenden Säuren entstehen sollen.

Mercurosalze der Sauerstoffsäuren des Stickstoffs und der Homologen. Die schwach basischen Eigenschaften der Mercurobase offenbaren sich besonders beim Nitrat, der wichtigsten Verbindung dieser Gruppe. Von diesem leichtlöslichen Salz läßt sich nur eine sehr konzentrierte Lösung herstellen; versucht man diese zu verdünnen, so scheiden sich durch Hydrolyse basische Salze ab. Mercuronitrat und -nitrit sind leichtlöslich, die Mercurosalze der Phosphor- und Arsensäuren äußerst schwerlöslich.

Mercuronitrit, $Hg_2(NO_2)_2$. Versuche zur Darstellung s. bei Péligot[239]), Veley[240]), Marignac[241]), Divers und Shimidzu.[242]) Nach Ray[243]) erhält man das Salz durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure (Verdünnung 1 : 4, spez. Gew. 1,041) auf überschüssiges Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur. Zur Reinigung wird das Salz in wässriger Lösung einige Zeit zum Sieden erhitzt, wodurch sich ein Teil zersetzt, der größere Teil jedoch in Lösung geht und beim Erkalten kristallinisch und zwar wasserfrei ausfällt. In wässriger Lösung und beim Erhitzen für sich zersetzt sich das Salz leicht im Sinne der Gleichung $Hg_2(NO_2)_2 \rightleftarrows = Hg + Hg(NO_2)_2$.

In seinem Verhalten gleicht es dem Silbernitrit, indem durch Einwirkung von Jodäthyl auf Mercuronitrit neben Äthylnitrit auch der echte Nitrokörper, Nitroäthan, beide allerdings nur in geringen Mengen, entstehen.

Mercuronitrat, $Hg_2(NO_3)_2\,2H_2O$, entsteht leicht durch Einwirkung von mit 2 bis 3 Teilen Wasser verdünnter Salpetersäure auf überschüssiges Quecksilber bei mäßiger Wärme, wobei ziemlich heftige Reaktion auftritt. Man kann auch das Metall in konzentrierter Säure lösen und das gebildete Oxydsalz durch Behandeln mit metallischem Quecksilber reduzieren.

Das Salz bildet kurze, monokline Säulen. Kristallformen s. bei Marignac.[244]) An der Luft verwittert das Salz allmählich, im Vakuum verliert es das Wasser rasch. In wenig Wasser löst es sich vollständig, beim Verdünnen werden basische Salze (s. u.) abgeschieden. Kalomel löst sich in der warmen Lösung in reichlicher Menge.

Die Bildungswärme des Salzes ist nach Varet[203])

$$N_{2\,gasf.} + O_{6\,gasf.} + Hg_{2\,flüss.} = Hg_2(NO_3)_{2\,fest} + 694\ K.$$

Die Wärmetönung bei der Zersetzung des Nitrats durch Natron (nach Abzug der durch überschüssige Salpetersäure verursachten Wärmetönung ist nach Thomsen:

$$2Hg_2(NO_3)_2\,aq + 2NaOH\,aq = 2NaNO_3\,aq + Hg_2O + 216\ K$$

die Neutralisationswärme des Mercuroxyds mit Salpetersäure:

$$Hg_2O + 2HNO_3\,aq = Hg_2(NO_3)_2\,aq + 58\ K.$$

Das Salz schmilzt bei 70°. In der Hitze zerfällt es analog anderen Nitraten wie $Pb(NO_3)_2$ in N_2O_4 bezw. NO_2 und HgO.

Canzoneri[245]) bestimmte die durch Mercuronitrat in verdünnter Salpetersäure bewirkten Gefrierpunktsdepressionen und fand für diese ähnliche Zahlen wie für Calcium- und Bleinitrat, woraus er die Formel $Hg_2(NO_3)_2$ ableitete. Dasselbe folgerte bekanntlich Ogg[205]) aus der Leitfähigkeit des Salzes. Es wurde hierzu die spezifische Leitfähigkeit einer 0,1 n HNO_3 bestimmt, etwas $Hg_2(NO_3)_2$ hinzugesetzt und wiederum die Leitfähigkeit ermittelt; die Differenz gibt die spezifische Leitfähigkeit des Salzes.

$^1/_2 Hg_2N_2O_6$ in 0,1 norm. HNO_3 bei 18°

Verdünnung v	μ
225	69,58
130	64,80
70	62,25
32	55,50
16	54,87
9	53,70
5	51,85

(weiteres s. S. 567).

In wässriger Lösung erleidet das Salz starke Hydrolyse, die in ziemlich komplizierter Weise zur Bildung mehrerer basischer Salze führt, von denen folgende aufgezählt werden:

a) $Hg_2O \cdot 3Hg_2(NO_3)_2 \cdot H_2O = 4Hg_2O \cdot 3N_2O_5 \cdot H_2O$ entsteht durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf überschüssiges Metall in der Wärme unter besonderen Bedingungen. Marignac[246]), s. a. Lefort[247]) Farblose luftbeständige Nadeln oder Prismen, welche dem rhombischen System angehören. Messungen s. bei Marignac.

b) $2Hg_2O \cdot 3Hg_2(NO_3)_2\ 2H_2O = 5Hg_2O \cdot 3N_2O_5 \cdot 2H_2O$ entsteht ebenfalls durch längeres, gelindes Erwärmen von Quecksilber mit überschüssiger verdünnter Salpetersäure oder aus dem neutralen Mercuronitrat beim Behandeln mit wenig heißem Wasser (Lefort[247]); Gerhardt[248])). Glänzende, farblose Prismen nach Marignac (l. c.) triklin.

c) $Hg_2O \cdot Hg_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$ oder $Hg_2(OH)_2 \cdot Hg_2(NO_3)_2$ entsteht aus dem Salze a) oder aus dem neutralen Mercuronitrat durch längeres Behandeln mit kaltem Wasser, bis eine hell zitronengelbe Masse entstanden ist (Kane[249])). Bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt es sich unter Ausscheidung von Quecksilber und Bildung von Mercuronitrat. Es liegt höchstwahrscheinlich das einfachste basische Salz: $Hg_2{<}^{OH}_{NO_3}$ vor, das sich nach der Gleichung $Hg_2(NO_3)_2 + H_2O = Hg_2 \cdot OH \cdot NO_3 + HNO_3$ bildet.

Eine neuere Untersuchung von Cox[223]) hat mit ziemlicher Sicherheit die Existenz folgender Salze (mit den charakteristischen Konzentrationen [s. S. 605 u. 606] für $HNO_3 = c$ für 25^0) festgestellt:

1. $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ $c = 2{,}95$
2. $5Hg_2O \cdot 3N_2O_5 \cdot 2H_2O$ $c = 0{,}293$
3. $2Hg_2O \cdot N_2O_5$ (?) $c = 0{,}110$
4. $3Hg_2O \cdot N_2O_5 \cdot 2H_2O$ $c = 0{,}0017$.

Mercuroorthophosphat, $(Hg_2)_3(PO_4)_2$, bildet sich beim Eintragen von Mercuronitratlösung in überschüssige Na_2HPO_4-Lösung als weißer, amorpher Niederschlag (Gerhardt[248]); Haack[249a])). Die Spannung der Elektrode: $Hg|Hg_6P_2O_8$, Na_2HPO_4 0,05 n gegen die Normalelektrode beträgt nach Immerwahr —0,1372 Volt. Mit überschüssigem Mercuronitrat bildet das Salz zwei von Gerhardt beschriebene Doppelsalze, deren Einheitlichkeit aber fraglich zu sein scheint.

Mercuropyrophosphat, $(Hg_2)_2P_2O_7$, in analoger Weise erhalten, ist ebenfalls ein schweres, weißes, in Salpetersäure lösliches Kristallpulver, das sich, frisch gefällt, in überschüssigem Natriumpyrophosphat löst (Schwarzenberg[250])).

Mercurohexametaphosphat, $Hg_6P_6O_{18}$, wurde aus Natriumhexameta-

phosphat und Mercuronitrat als schweres, graues, in Wasser unlösliches und in Säuren schwerlösliches Pulver erhalten (Lüdert[251]).

Mercuroorthoarsenit, $(Hg_2)_3(AsO_3)_2$, entsteht aus Mercuronitrat und arseniger Säure in wässrig-alkoholischer Lösung als gelbstichiger Niederschlag, der in Wasser wenig, in Säuren leichtlöslich ist (Stavenhagen[252]).

Mercurometaarsenit, $Hg_2(AsO_2)_2$, gelblicher am Licht sich zersetzender Niederschlag, Reichard.[253])

Mercuroorthoarsenat, $(Hg_2)_3(AsO_4)_2$. Fügt man eine Lösung von Natriumarsenat zu Mercuronitrat, so wird zuerst ein weißes Doppelsalz von Mercuroarseniat mit Mercuronitrat gefällt, welches, besonders schnell in der Wärme, durch Gelb und Orange in rotes, reines Mercuroarsenat übergeht (Simon[254]), Haack[249a])). Braunrotes oder orangerotes Kristallpulver, aus feinen Nadeln bestehend, das unter Umständen auch mit 1 Mol H_2O zu kristallisieren scheint und in Salpetersäure löslich ist.

Mercurometaarsenat, $Hg_2(AsO_3)_2$, wird beim Eindampfen des vorigen Salzes mit wässriger Arsensäure und Ausziehen des Trockenrückstandes mit Wasser als weißes, nicht kristallinisches wasserfreies Pulver erhalten (Simon, l. c.).

Ein Mercuroantimoniat ist von Berzelius beschrieben.

Mercurocarbonat, Hg_2CO_3, entsteht durch Behandeln von Mercuronitrat mit Na_2CO_3 oder $NaHCO_3$-Lösung (Setterberg[255]), Lefort[256])). Gelbes Pulver, das sich am Licht schwärzt und leicht CO_2 verliert, besonders beim Erwärmen in wässriger Lösung. Die EMK der Elektrode: $Hg \mid Hg_2CO_3$, K_2CO_3 0,046 n bezogen die Normalelektrode beträgt nach Immerwahr[89]) —0,0930 Volt.

Die Komplex- und Doppelsalze der Mercuroreihe sind mit wenigen Worten erledigt. Wie schon des öfteren hervorgehoben, ist die Tendenz des $Hg^{\cdot\cdot}_2$-Ions zur Bildung von Komplexionen im Gegensatz zu den Mercuriverbindungen außerordentlich gering. Besonders ist dieser Gegensatz in den Reihen der Halogenide ausgeprägt. Während die Mercurihalogene HgX_2 mit fast allen anderen Halogeniden zusammentreten, um mehr oder weniger komplexe Gebilde zu erzeugen, sind vom Mercurochlorid nur einige wenige Doppelverbindungen mit SCl_2, $SnCl_2$, sowie mit AgCl bekannt. Außerdem sind noch vom Mercuronitrat einige Doppelsalze dargestellt.

$Hg_2Cl_2 \cdot 2AgCl$, vielleicht das Silbersalz einer komplexen Säure $H_2(Hg_2Cl_4)$ soll durch Einwirkung von festem Quecksilberchlorid auf reduziertes Silber bei Gegenwart von wenig Wasser entstehen (Jones[257]).

$Hg_2Cl_2SnCl_2$ vielleicht: $Hg_2(SnCl_4)$ entsteht durch Erhitzen eines Gemenges von Zinnamalgam mit Kalomel auf 250^0 als weiße kristallinische Masse, welche durch Wasser infolge Freiwerdens von $SnCl_2$ unter Abscheidung von Quecksilber zersetzt wird (Capitaine[258]).

$Hg_2Cl_2 \cdot SCl_2$ bildet sich beim gelinden Erwärmen von Mercurichlorid mit Schwefel als blaßgelbe Nadeln und Säulen.

Vom Mercuronitrat kennt man folgende Verbindungen:

$Hg_2(NO_3)_2 \cdot 4NH_4NO_3 \cdot 5H_2O$ (Rammelsberg[259]). Das Salz bildet sich beim Abdampfen der Lösungen der beiden Salze.

Von Städeler[260]) sind schließlich einige Salze beschrieben, welche auf den folgenden Typus zu beziehen sind: $2Hg_2(NO_3)_2 \cdot Me^{\cdot\cdot}(NO_3)_2$, $Me^{\cdot\cdot} = Sr$, Ba, Pb. Ihrem ganzen Verhalten nach sind diese Verbindungen, wie bei der bedeutenden Elektroaffinität des NO'_3-Ions zu erwarten, Doppelsalze in Ostwalds Sinne und leicht zum Zerfall geneigt. Wasser zieht aus allen Salzen

das Nitrat $Me^{\cdot\cdot}(NO_3)_2$ aus unter Zurücklassung von basischem Mercuronitrat. Die Doppelsalze bilden sich direkt durch Vermischen der Lösungen der Einzelsalze.

Mercurisalze.

Die Mercurisalze: HgX_2 entstehen aus den vorigen: Hg_2X_2 durch oxydierende Einflüsse, so Mercurinitrat $Hg(NO_3)_2$ aus $Hg_2(NO_3)_2$ oder metallischem Quecksilber durch überschüssige Salpetersäure. Die löslichen Salze dieser Reihe können leicht durch Einwirkung der betreffenden Säure auf Mercurioxyd erhalten werden. Die Mercurisalze enthalten in wässriger Lösung das zweiwertige Ion $Hg^{\cdot\cdot}$, dessen Eigenschaften schon im einleitenden Teil gegeben sind. Gegenüber den Mercurosalzen sind die Mercurisalze durch die auffallend große Tendenz zur Bildung von Komplex- und Doppelsalzen ausgezeichnet, was sich nach Abegg und Bodländer durch die geringere Haftintensität des $Hg^{\cdot\cdot}$-Ions im Gegensatz zum $Hg^{\cdot}_2$-Ion erklärt (s. Elektroch. d. Quecks. S. 561). Auch die Löslichkeitsverhältnisse der Mercurisalze sind andere als in der Mercuroreihe. Im allgemeinen sind die Salze: HgX_2 resp. HgY usw. weit löslicher als die entsprechenden Verbindungen: Hg_2X_2, Hg_2Y usw. Die Löslichkeit der Salze HgX_2 steht mit der Elektroaffinität des Anions X häufig wieder in der Beziehung, daß mit abnehmender Stärke des Anions X auch die zuerst genannte Eigenschaft dieselbe Änderung erleidet, wofür die Reihe $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgJ_2 einen Beleg gibt. Von schwerlöslichen Mercurisalzen sei das Sulfat, Phosphat, Carbonat und besonders das Sulfid genannt. Der eigenartigen elektrolytischen Dissoziation der Mercurisalze wurde ebenso schon in der Einleitung (S. 555) gedacht. Die den Salzen zugrunde liegende Base $Hg(OH)_2 = HgO + H_2O$ ist sehr schwach, wie schon aus der stark sauren Reaktion der weitgehend dissoziierten Salze z. B. des Nitrats, Perchlorats u. a. hervorgeht. Die genannte Klasse von Mercurisalzen mit starken sauerstoffhaltigen Anionen wie NO_3, SO_4, CO_3, ClO_4 usw. und ebenfalls das Fluorid sind weitgehend hydrolytisch gespalten.

Durch die Hydrolyse bilden sich häufig gut definierte schwerlösliche basische Salze, die meist durch eine gelbe Färbung ausgezeichnet sind, so daß hieran leicht der Eintritt jener hydrolytischen Zersetzung erkannt werden kann. Nur aus einigen Mercurisalzen, z. B. dem Perchlorat, entstehen leichtlösliche basische Salze, die auch bei hohen Verdünnungen nicht ausfallen, was vielleicht auch mit der großen Elektroaffinität des ClO_4-Anions zusammenhängen mag.

Mercurifluorid, $HgF_2 \cdot 2H_2O$, weicht in vielen Punkten von den übrigen Mercurihaloiden ab. Wie die Existenz von Fluorjodaten (s. diese) beweist, kann häufig F_2 an Stelle von O treten, ohne daß die Eigenschaften der Verbindung wesentlich geändert werden. Auch $Hg\!<\!{F \atop F}$ zeigt vielfach Ähnlichkeit mit einem Salz mit Quecksilber-Sauerstoff-Bindung und starkem Anion $Hg\!:\!<\!{O- \atop O-}$. So muß nach allem, wenn auch noch keine direkten Versuche darüber vorliegen, HgF_2 stark elektrolytisch dissoziiert sein, denn es zeigt, wie z. B. $Hg(NO_3)_3$, starke Hydrolyse und damit die Tendenz zur Bildung basischer Salze. Auch Ammoniak wirkt auf Mercurifluorid in derselben Weise wie auf gut dissoziierte Quecksilber-Sauerstoffsalze ein (s. S. 669).

Das Salz wird durch Lösen von Mercurioxyd in wässriger Flußsäure als weiße Masse gewonnen Finkener[261]). Wasser zersetzt es schon in der Kälte nahezu vollständig in Säure und Base. Die Löslichkeit von rotem Quecksilberoxyd in Flußsäure verschiedener Konzentration wurde von Jäger[262]) bestimmt, welcher folgende Zahlen erhielt:

Normalität der Flußsäure	Auf 1000 ccm Lösung gefundene g-Atome Hg	Auf 1000 ccm Lösung berechnete g-Atome Hg	$\frac{\text{berechnet}}{\text{gefunden}}$
0,12	0,01258	0,06	4,8
0,24	0,0247	0,12	4,9
0,57	0,0629	0,285	4,5
1,11	0,1168	0,555	4,8
2,17	0,2586	1,085	4,2

Hiernach ist unabhängig von der Verdünnung nur $1/4{,}5 = 0{,}22$ der möglichen Salzmenge gebildet, also 78 Proz. der Säure noch in freier Form vorhanden. Aus diesem hydrolytischen Gleichgewicht folgt die Konstitutionsformel H_2F_2 der Flußsäure und eine Beziehung zwischen ihrer Dissoziationskonstante und der des HgF_2 (Abegg und Cox[262a])).

Durch Zusatz von KF wird die Löslichkeit des Quecksilberoxyds in Flußsäure weiter herabgedrückt, was sich durch die Verminderung der $H^{\cdot}$-Dissoziation der Säure durch den Zusatz des gleichionigen Elektrolyten (durch die Bildung von saurem Fluorid KHF_2) erklärt.

Ein basisches Fluorid:

$HgF_2 \cdot HgO \cdot H_2O$ soll durch Eintragen von überschüssigem, frisch gefälltem, gelbem Quecksilberoxyd in konz. Flußsäure als orangegelbes, kristallinisches Pulver entstehen, das sich durch Einwirkung von Wasser wie das vorige zersetzt (Finkener[261])). Nach einer neueren Untersuchung von Cox[223]) ist jedoch die Existenz dieses basischen Salzes wenigstens bei mittleren Temperaturen zweifelhaft. Bei 25^0 verläuft die Hydrolyse des Fluorids vielmehr nach der Gleichung: $HgF_2 + H_2O \rightleftarrows HgO + H_2F_2$, d. h. unter direkter Bildung des Oxyds.

Die charakteristische Minimalkonzentration der Flußsäure (s. S. 606) ist für das Mercurifluorid nach obigem $> 2{,}17$ bei 25^0.

Die drei übrigen Mercurihaloide $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgJ_2 verhalten sich chemisch sehr ähnlich, in ihren physikalischen Konstanten tritt meist eine Abstufung auf; einige derselben seien hier kurz zusammengestellt.

	$HgCl_2$	$HgBr_2$	HgJ_2 (rot)
Löslichkeit in Wasser (100 Tle H_2O bei ca 15 lösen Tle.	6,6	ca. 1,2	ca. 0,7
Spez. Gew.	5,4	5,7	6,2
Bildungswärme in K	533	407	252
Mol. Leitfähigkeit bei 25^0 und $v = 128$	5,1	1,3	—

Alle drei Halogenide kristallisieren wasserfrei, Hydrate konnten im festen Zustande nicht erhalten werden, auch hierin unterscheiden sie sich charakteristisch vom Fluorid $HgF_2 2H_2O$. Infolge der geringen Dissoziation der drei Stoffe, die vom Chlorid zum Jodid abnimmt, wird die wässrige Lösung durch äquivalente Mengen OH-Ionen nur unvollständig zerlegt, andererseits löst

sich Mercurioxyd in den Lösungen der Alkalihalogene auf unter Bildung der entsprechenden Quecksilberhalogenide resp. der Komplexsalze und Hydroxylionen. Auf beiden Wegen stellt sich im wesentlichen folgendes Gleichgewicht her:

$$HgO + 2KX + H_2O \rightleftarrows HgX_2 + 2KOH,$$

wobei bemerkt werden soll, daß die Gleichung nur den Hauptvorgang zur Darstellung bringt; tatsächlich vereinigt sich stets ein mehr oder weniger großer Teil des Mercuri- und Alkalihalogens zu einem Komplexsalz, z. B.

$$HgO + 4KBr + H_2O \rightleftarrows K_2HgBr_4 + 2KOH$$

(Bugarszky, siehe $HgBr_2$).

Diese Verhältnisse sind eingehend von Bersch untersucht.[263]) Derselbe bestimmte die Löslichkeit von gelbem Quecksilberoxyd in den Lösungen verschiedener Alkali- und Erdalkalihalogenide und Rhodanide. (Auch $Hg(SCN)_2$ ist wenig dissoziiert und geneigt, Komplexsalze zu liefern; schließt sich somit den Halogeniden an.) Die benutzten Lösungen waren sämtlich normal und wurden bis zum eingetretenen Gleichgewicht mit überschüssigem Oxyd geschüttelt; die hierbei schließlich gefundenen Mengen von freiem Alkali in Prozenten bei verschiedenen Temperaturen sind in der folgenden Tabelle verzeichnet.

Lösungen	25⁰	50⁰	79⁰	99,5⁰
KCl	0,240	0,410	0,538	0,880
KBr	6,36	6,80	7,00	7,20
KJ	76,0	55,4	58,8	61,0
KSCN	8,78	6,45	5,60	

Infolge der geringen Dissoziation der drei Mercurihalogene bilden sich diese Stoffe stets, wenn $Hg^{\cdot\cdot}$-Ionen selbst in sehr geringer Menge mit den Ionen Cl', Br' und J' zusammentreten. Aus diesem Grunde lösen sich auch eine Reihe schwerlöslicher Mercurisalze (meist von Sauerstoffsäuren) in den Lösungen von NaCl, NaBr, NaJ usw. Derartige schwerlösliche Salze sind Mercuriphosphat, -arsenat, -sulfat, -jodat u. a. Andererseits geben natürlich die Ionen $(HPO_4)''$ $(HAsO_4)''$ usw., z. B. die betreffenden Natriumsalze, mit $HgCl_2$-Lösungen keine Niederschläge.

Mercurichlorid, Sublimat, $HgCl_2$ wird leicht nach den allgemeinen Methoden erhalten; kristallisiert rhombisch. Das spezifische Gewicht beträgt 5,41. Nach Poggiale[263a]) lösen 100 Tle. Wasser

bei	0⁰	10⁰	20⁰	30⁰	40⁰	50⁰	60⁰	70⁰	80⁰	90⁰	100⁰	
	5,73	6,57	7,39	8,43	9,62	11,34	13,86	17,29	24,30	37,05	53,96	Tle. $HgCl_2$

Löslichkeit in Essigester (Linebarger[264])).

100 Mole $CH_3CO_2C_2H_5$ lösen:

bei	0⁰	13⁰	30⁰	40,5⁰	50,2⁰	
	15,4	15,9	16,0	16,1	16,3	Mole $HgCl_2$.

Die bei 18⁰ gesättigte Lösung (1 g $HgCl_2$, in 3,5 g Äthylacetat enthaltend) besitzt das spez. Gew. 1,10 auf Wasser von 4⁰ bezogen (Naumann[265])).

Das Salz löst sich in ca. 3 Teilen Alkohol, etwa 4 Tln. Äther und 14 Tln. Glyzerin bei gewöhnlicher Temperatur. Bei 25⁰ löst 1 Liter Benzol 0,0197 Mol, 1 Liter Wasser 0,263 Mol $HgCl_2$ (Sherrill[340])). Reichlich wird es ferner von warmem Benzol und vielen anderen organischen Lösungsmitteln aufgenommen.

Die Löslichkeit des Salzes in Äther steigt auf mehr als das Doppelte, wenn dem Äther Wasser zugesetzt wird. Strömholm[265a]), welcher diese

Verhältnisse untersuchte (s. folg. Tab.), nimmt in Äther beständige Hydrate des Mercurichlorids an.

Löslichkeit des $HgCl_2$ in wasserhaltigem Äther
(die Zahlen bedeuten Mole pro Liter)

H_2O	$HgCl_2$
0,39222	0,31003
0,32668	0,28487
0,26111	0,25890
0,19555	0,23387
0,13111	0,20694
0,06556	0,17948
0	0,15151

Nach Mc Intosh [266]) sollen Alkoholate des Sublimats existieren. Aus methylalkoholischer Lösung kristallisiert unterhalb 38,8° $HgCl_2 \cdot CH_3OH$, oberhalb 38,8° reines Mercurichlorid; bei dieser Temperatur zeigt die Löslichkeitskurve des Sublimats eine deutliche Richtungsänderung. Der Umwandlungspunkt sinkt, wenn der Alkohol mit Wasser verdünnt wird; so liegt der Punkt für eine Mischung von 100 g Alkohol und 19,2 g Wasser bei 22,0°.

Die spez. Gew. der wässrigen Sublimatlösungen sind nach Schröder [267])

	4,72 %	3,75 %	2,42 %	1,22 %
bei 0°	1,04070	1,03050	1,02035	1,01008
bei 10°	1,04033	1,03022	1,02013	1,00990
bei 20°	1,03856	1,02855	1,01856	1,00835
bei 30°	1,03566	1,02577	1,01585	1,00575

Dichten einiger Sublimatlösungen nach Schönrock [267a])

$HgCl_2$ in Wasser

% : 4,5256	d_4^{16} : 1,03806
„ 4,2224	„ 1,03491

$HgCl_2$ in Alkohol

% : 23,5489	d_4^{16} : 0,99885
„ 11,8801	„ 0,88572

$HgCl_2$ in Pyridin

% : 17,5312	d_4^{16} : 1,15228
„ 6,5675	„ 1,03884

$HgCl_2$ in Aceton

% : 36,2488	$d_4^{21,7}$: 1,15854

$HgCl_2$ in Amylalkohol

% : 10,9948	d_4^{16} : 0,89550

Die spezifische Wärme beträgt 0,0689. Für die Bildungswärme gilt die Gleichung: $Hg_{(fest)} + Cl_{2\,gasf.} = HgCl_{2\,fest} + 533$ K (Varet [77])).

Über die normalen Gefrierpunkts- und Dampfspannungserniedrigungen von Sublimatlösungen s. Raoult. [268])

Im Gegensatz zu dem Cadmiumsalze scheint dem Mercurichlorid nur geringe Neigung zur Assoziation zuzukommen. Die Gefrierpunktserniedrigungen in Urethan [269]) sowie die Siedepunktserhöhungen in Methylalkohol und Äther [270]) ergaben für das gelöste $HgCl_2$ einfaches Molekulargewicht.

Die molekulare Leitfähigkeit der wässrigen Sublimatlösungen beträgt bei 25° nach Ley[271])

v	Λ (rec. Ω)
32	2,17
64	3,77
128	4,91
256	7,54
512	12,0

v auf gr Mole und Liter bezogen. Λ in rez. Ω (blanke Elektroden).

Nach Kahlenberg[271a]) beträgt die Leitfähigkeit bei 95°

v (Liter)	Λ (rez. Ω)
2	1,93
4	2,12
8	3,98
16	5,24
32	8,78
64	14,40
128	18,60
256	28,77
512	45,90
1024	77,07

Die wässrigen Sublimatlösungen reagieren deutlich sauer.

Nach Lasczynky[272]) beträgt die Leitfähigkeit des Sublimats in Aceton bei 18°

v(Liter)	Λ(rez. Ω)
2,26	0,075
4,52	0,149
9,04	0,279
18,08	0,476
36,16	0,734

Die Dissoziationskonstante des Sublimats im Sinne der Formel

$$HgCl_2 \rightleftarrows Hg^{\cdot\cdot} + 2Cl',$$

deren Kenntnis in physiologischer Beziehung von Bedeutung ist, ist von Luther auf zwei verschiedenen Wegen ermittelt worden.

1. Die EMK der Kette: $Hg|HgCl_{2(C_1)}\ Hg(NO_3)_{2(C_2)}|Hg$ gibt sofort über die unbekannte $Hg^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration im Sublimat Aufschluß.

a) Den Potentialsprung $Hg|HgCl_{2(C_1)}$ berechnet Luther mit Hilfe der zwischen den 3 EMK:

$$\pi_1 : Hg_{met} + 2Cl' + F = HgCl + Cl'$$
$$\pi_2 : HgCl_{fest} + Cl' + F = HgCl_2$$
$$\pi_3 : Hg_{met} + 2Cl' + 2F = HgCl_2$$

bestehenden Beziehung: $\pi_3 = \frac{\pi_1 + \pi_2}{2}$ (Luther, S. 561).

π_1 und π_2 sind experimentell bestimmbar, letzteres mit Hilfe einer unangreifbaren Elektrode. Nach Drucker[273]) ist die EMK der Kette:

$$Pt \left\{ \begin{matrix} Hg_2Cl_{2\,fest} \\ HgCl_{2(v=50)} \\ KCl_{(v=40)} \end{matrix} \right. \quad \text{gegen} \quad \left. \begin{matrix} Hg_2Cl_{2\,fest} \\ KCl_{(v=10)} \end{matrix} \right\} Hg = 0{,}237 \text{ Volt},$$

wobei die Pt-Elektrode positiv war. Die Messungen sind auf die Normalkalomelelektrode —0,56 Volt bezogen.

Die EMK $Hg|HgCl, KCl_{(v=10)}$ ist zuletzt von Calame[274]) = —0,616 Volt gemessen; daraus ergibt sich EMK $Hg|Hg_2Cl_2, KCl_{v=40}$ = —0,648 Volt. Wir haben demnach:

$$\pi_1 : Hg|HgCl, KCl_{v=40} = -0{,}648 \text{ Volt}$$
$$\pi_2 : Pt|HgCl, HgCl_{2\,v=50}, KCl_{v=40} = -0{,}853 \text{ Volt},$$
$$\text{daraus } \pi_3 : Hg|HgCl_{2\,v=50}, KCl_{v=40} = -0{,}750 \text{ Volt}.$$

b) Der Potentialsprung $Hg|Hg(NO_3)_2$ läßt sich mittels der von Ogg (S. 554) ermittelten Beziehung: $\frac{{}^1/_2 Hg_2^{\cdot\cdot}}{Hg^{\cdot\cdot}}$ = konst. = ca. 223 finden. Eine Mercurosalzlösung hat gegen Quecksilber die gleiche Spannung wie eine 223mal so verdünnte Mercurisalzlösung. Nach Ogg ist ferner die EMK einer Kette:

$$Hg|Hg_2(NO_3)_{2(v=5)}, Ag(NO_3)_{(v=5)}|Ag = 0{,}005 \text{ Volt},$$

wobei der Hg-Pol positiv ist. Um diese Zahlen mit Hilfe der Normalelektrode auf die Druckerschen zu beziehen, bedienen wir uns einer Neumannschen Messung: $Ag|AgNO_{3(v=1)}$ = — 1,055 Volt, woraus sich $Ag|AgNO_{3(v=5)}$ = —1,022 Volt berechnet. Durch Kombination mit der drittletzten Gleichung und der Beziehung: ${}^1/_2 Hg_2^{\cdot\cdot} : Hg^{\cdot\cdot}$ = 223 ergibt sich:

$$\text{EMK: } Hg|Hg_2(NO_3)_{2(v=5)} = Hg|Hg(NO_3)_{2(v=1115)} = -1{,}016.$$

Nimmt man die ${}^1/_{1115}$ norm. Mercurinitratlösung als vollständig dissoziiert an, so lautet die Nernstsche Gleichung der in Frage kommenden Konzentrationskette: $Hg|Hg(NO_3)_2; HgCl_{2(v=50)}, KCl_{(v=40)}|Hg$

$$(1{,}016-0{,}750) = 0{,}0285 \cdot \log \frac{1}{1115 \cdot x};$$

folglich: $x = 4{,}8 \times 10^{-13}$. Unter der weiteren Voraussetzung, daß in der Lösung: $HgCl_{2(v=50)}, KCl_{(v=40)}$ keine erhebliche Komplexsalzbildung stattfindet, berechnet sich die Dissoziationskonstante des Sublimats:

$$\frac{Hg^{\cdot\cdot} \times (Cl')^2}{HgCl_2} = \frac{4{,}8 \times 10^{-13} \times 50}{40^2} = 1{,}5 \times 10^{-14}.$$

2. Wegen der geringen Dissoziation des Sublimats müssen Mercuriionlösungen, z. B. $Hg(NO_3)_2$, ebenso imstande sein, schwerlösliche Chloride, z. B. AgCl, zu lösen, wie Säuren imstande sind, schwerlösliche Basen oder Salze schwacher Basen zu lösen.

Die diesbezügliche genauere Untersuchung, welche von Morse[275]) angestellt wurde, lehrte sämtliche Dissoziationskonstanten des Sublimats entsprechend den Gleichungen:

$$HgCl_2 \rightleftarrows Hg^{\cdot\cdot} + 2Cl', \quad HgCl_2 \rightleftarrows HgCl^{\cdot} + Cl', \quad HgCl^{\cdot} \rightleftarrows Hg^{\cdot\cdot} + Cl'$$

kennen.

Für die Lösung des Chlorsilbers in Mercurinitrat kommen folgende Reaktionen in Frage:

$$2AgCl(\text{fest}) + Hg^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2Ag^{\cdot} + HgCl_2 \qquad (1)$$
$$AgCl(\text{fest}) + Hg^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Ag^{\cdot} + HgCl^{\cdot}. \qquad (2)$$

Die möglichen Gleichgewichte sind folgende:

Gleichgewichte:	entsprechende Konstante
I. $HgCl_2 \rightleftarrows Hg^{\cdot\cdot} + 2Cl'$	$\frac{Hg^{\cdot\cdot} \times Cl'^2}{HgCl_2} = K_1$
II. $HgCl_2 \rightleftarrows HgCl^{\cdot} + Cl'$	$\frac{HgCl^{\cdot} \times Cl'}{HgCl_2} = K_2$
III. $HgCl^{\cdot} \rightleftarrows Hg^{\cdot\cdot} + Cl'$	$\frac{Hg^{\cdot\cdot} \times Cl'}{HgCl^{\cdot}} = \frac{K_1}{K_2} = K_3$
IV. $Hg^{\cdot\cdot} + HgCl_2 \rightleftarrows 2HgCl^{\cdot}$	$\frac{Hg^{\cdot\cdot} \times HgCl_2}{HgCl^{\cdot 2}} = \frac{K_1}{K_2^2} = K_4$

Erfolgt die Auflösung im Sinne der Gleichung (1), so muß K_1 konstant sein, erfolgt sie gemäß der zweiten Gleichung, so ist Konstanz von K_3 zu erwarten. Sind beide Reaktionen zu berücksichtigen, so war K_4 zu ermitteln letzteres geschah durch Verteilungsversuche.

Infolge Hydrolyse der Mercurinitratlösung wurde letztere in salpetersaurer Lösung verwendet und der Grad der elektrolytischen Dissoziation des Mercurinitrats zu 0,4 (bei allen untersuchten Konzentrationen) angenommen (siehe $Hg(NO_3)_2$).

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden so angestellt, daß entweder reines Chlorsilber mit Mercurinitratlösungen von verschiedener Konzentration, oder, daß wechselnde Mengen von $HgCl_2$, $Hg(NO_3)_2$ und $AgNO_3$ bis zum Eintritt des Gleichgewichts zusammen geschüttelt werden. Die Zahlen bedeuten Mole pro Liter.

HNO_3	$Hg(NO_3)_2$	$HgCl_2$	$AgNO_3$
Vers. 1. Mit wechselnder $HgCl_2$-Konzentration.			
0,05	0,04063	0,00439	0,00878
	0,04219	0,00776	0,00552
	0,04788	0,01212	0,00425
	0,04823	0,01677	0,00353
	0,04852	0,02145	0,00289
	0,04857	0,03103	0,00206
	0,04911	0,04089	0,00178
Vers. 2. Mit wechselnder Silbernitratkonzentration.			
0,05	0,04706	0,00294	0,01586
	0,04783	0,00217	0,02434
	0,04849	0,00151	0,03300
	0,04879	0,00121	0,04240
	0,04897	0,00103	0,05205
Vers. 3. Mit Überschuß an Silbernitrat und wechselnder Mercurinitratkonzentration.			
0,025	0,02389	0,00117	0,02233
0,035	0,03354	0,00146	0,02293
0,050	0,04816	0,00184	0,02368
0,060	0,0587	0,00214	0,02428
0,080	0,07235	0,00265	0,02530
0,100	0,09682	0,00319	0,02638

Vers. 4. Mit wechselnder Mercurinitratkonzentration (Chlorsilber in der Lösung gefällt).

0,020	0,01694	0,00307	0,00614
0,030	0,02631	0,00369	0,00739
0,040	0,03581	0,00419	0,00838
0,050	0,04501	0,00490	0,00980
0,060	0,05497	0,00503	0,01006
0,070	0,06412	0,00597	0,01093

Vers. 5. Mit wechselnder Mercurinitratkonzentration (durch Auflösen von Chlorsilber).

1,00	0,97600	0,02402	0,04805
0,10	0,09305	0,00695	0,01390
0,05	0,04543	0,00457	0,00914
0,025	0,02155	0,00345	0,00691
0,0125	0,01001	0,00249	0,00499
0,0100	0,00784	0,00216	0,00432

Das Löslichkeitsprodukt des Chlorsilbers wurde zu $[1,35 \times 10^{-5}]^2$ angenommen. Die Berechnung der K_1- und K_3-Werte aus diesen Zahlen ergab, daß bei wechselnder Mercurichloridkonzentration (Versuch 1) sowohl K_1 als auch K_3 nicht konstant war, während bei den übrigen Versuchen K_3 eine gute Konstanz aufwies. Hieraus folgt, daß bei Überschuß von Mercurinitrat das Chlor fast nur in Form von HgCl-Ionen vorhanden sein kann. Ferner zeigte die Konstanz von K_3 bei wechselnder Silbernitratkonzentration, daß der Betrag der Komplexbildung zwischen Mercurinitrat und Chlorsilber nur verschwindend klein sein konnte. Auf die Komplexsalzbildung wurde weiter keine Rücksicht genommen.

Das Gleichgewicht: $Hg^{\cdot\cdot} + HgCl_2 \rightleftarrows 2\,HgCl^{\cdot}$ wurde durch Messung der Verteilung des Sublimats 1. zwischen Toluol und reinem Wasser, 2. zwischen Toluol und Mercurinitratlösung bestimmt, wobei angenommen wurde, daß die vom Mercurinitrat gebundenen Sublimatmengen in Form des fast völlig dissoziierten Salzes $HgClNO_3$ [$HgClNO_3 \rightleftarrows HgCl^{\cdot} + (NO_3)'$] vorhanden waren. Für die Verteilung von Mercurichlorid zwischen Wasser und Toluol fand Morse fast denselben Wert wie Hantzsch und Vagt[276])

Verteilung: Wasser ⟵ $HgCl_2$ ⟶ Toluol.

C_1 Wasser	C_2 Toluol	% in Wasser	% in Toluol	$\frac{C_1}{C_2}$
0,18140	0,01590	92,05	7,95	11,6
0,09133	0,00807	91,93	8,07	11,4
0,04590	0,00410	91,80	8,20	11,1
0,02289	0,00211	91,55	8,45	10,8
0,01142	0,00108	91,35	8,65	10,5
0,00573	0,00057	90,90	9,10	10,0

Verteilung: Mercurinitratlösung ⟵ $HgCl_2$ ⟶ Toluol.

$Hg(NO_3)_2$	$HgCl_2$	C_1 Wasser	C_2 Toluol	$\frac{C_1}{C_2}$	$HgCl_2$ gebunden %	$HgCl_2$ frei %
0,025	0,050	0,0472	0,0028	16,5	34	66
0,050	0,050	0,0476	0,0024	19,5	45	55
0,100	0,050	0,0485	0,0015	31,0	66	34
0,250	0,050	0,0491	0,0009	55,0	80	20
0,500	0,050	0,0494	0,0005	85,0	88	12
0,050	0,025	0,02417	0,00083	10,4	64	36
0,100	0,025	0,02440	0,00060	40,5	75	25
0,250	0,025	0,02470	0,00030	83,0	88	12
0,500	0,025	0,02484	0,00016	155,0	93	7
0,025	0,010	0,00972	0,00028	34,0	70	30
0,050	0,010	0,00981	0,00019	52,0	80	20
0,100	0,010	0,00989	0,00011	87,0	88	12
0,050	0,005	0,00494	0,00006	83,0	88	12
0,100	0,005	0,00497	0,000025	200,0	95	5

Letztere Tabelle erlaubt die Konstante $K_4 = \frac{Hg^{\cdot\cdot} \times HgCl_2}{[HgCl^{\cdot}]^2}$ zu berechnen; das Mittel aus den sehr gut übereinstimmenden Einzelwerten ist: $K_4 = 0{,}13$. Ein ähnlicher Wert wurde erhalten durch Messung der Löslichkeitszunahme des Sublimats in Mercurinitratlösung:

die Löslichkeit der $HgCl_2$ in reinem Wasser beträgt bei 25⁰ 71,17 g pro Liter
" " " " " 0,1 n Mercurinitratlösung " " 25⁰ 105,0 g " "

Hieraus berechnet sich die Menge des gebundenen Sublimats zu 34 Proz., der entsprechende Verteilungsversuch ergibt 37 Proz.

Mit Hilfe der Konstanten K_4 ließen sich die tatsächlich vorhandenen Mengen an HgCl-Ionen zur genauen Berechnung der Konstanten K_3 ermitteln. Der Mittelwert aus den Versuchen 1—5 ist:

$$K_3 = \frac{K_1}{K_2} = 3{,}5 \times 10^{-8}.$$

Durch Kombination der Konstanten K_4 und K_3 ($K_3{}^2 = K_4 \cdot K_1$) erhält man K_1 und damit sämtliche Dissoziationsisothermen des Sublimats:

$$K_1 = \frac{Hg^{\cdot\cdot} \times Cl'^2}{HgCl_2} \quad 1{,}0 \times 10^{-14} \qquad K_2 = \frac{HgCl^{\cdot} \times Cl'}{HgCl_2} \quad 2{,}8 \times 10^{-7} \qquad K_3 = \frac{Hg^{\cdot\cdot} \times Cl'}{HgCl^{\cdot}} \quad 3{,}5 \times 10^{-8}$$

Die Übereinstimmung der beiden auf verschiedenen Wegen erhaltenen K_1-Werte ist sehr bemerkenswert.

Die Existenz des Ions $HgCl^{\cdot}$ sowie von Silberhalogenkomplexen[277]) wurde von Morse auch durch qualitative Überführungsversuche nachgewiesen.

Daß Chlorsilber in Mercurinitrat- resp. Acetatlösung löslich ist, war schon Wackenroder[278]) und Stas[279]) bekannt. Nach Morse lassen sich die Silberhalogenide zweckmäßig aus Mercurinitratlösung umkristallisieren.

Daß die Hydrolyse der Sublimatlösungen nur gering sein kann, geht schon aus den sehr kleinen Werten der Leitfähigkeit hervor. Auf Grund der Tatsache, daß Sublimatlösungen deutliche H·-Ionenreaktion geben, wurde angenommen, daß die gesamte Leitfähigkeit von der hydrolytisch abgespaltenen Salzsäure herrühre. Die so berechneten oberen Grenzwerte für die Hydrolyse sind nach Ley[271]) folgende:

v auf Äquivalente bezogen	16	32	64	128	256
Proz. Hydrolyse	0,26	0,39	0,58	0,90	1,43.

Unter Berücksichtigung der elektrolytischen Dissoziation $HgCl_2 = HgCl^{\cdot} + Cl'$ läßt sich nach Luther[280]) überschlagen, daß bei der Lösung $v = 16$ ca. 70 Proz. der Leitfähigkeit durch die Hydrolyse bedingt werden, welch letztere zufolge der Gleichung: $2HgCl_2 + H_2O = (HgCl_2HgO) + 2H^{\cdot} + 2Cl'$ verläuft. Schließlich ist die Hydrolyse auch direkt mittels Rohrzuckerinversion gemessen, wobei sich folgende Zahlen ergaben:

Äquiv. $HgCl_2$	5	10 Liter
Proz. Hydrolyse	0,08	0,09 (H. Ley und Heimbucher[281])).

In der gesättigten Sublimatlösung sind nach Luther (l. c.) im wesentlichen 6 verschiedene Molekül- resp. Ionenarten vorhanden und zwar bei 25° in folgenden Konzentrationen:

$(HgCl_2)$	$(HgCl)^{\cdot}$	$H^{\cdot}$	Cl'	$Hg^{\cdot\cdot}$	$(HgCl_4)''$
$2,6 \times 10^{-1}$	$1,5 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^{-4}$	$4,8 \times 10^{-4}$	1×10^{-8}	5×10^{-6}.

Sublimat ist somit ein Salz, welches sowohl geringe elektrolytische als auch hydrolytische Dissoziation zeigt. Falls man von der ersteren absieht, muß sich Quecksilberchlorid qualitativ wie eine Salzsäure von äußerst geringer Dissoziationskonstante verhalten, es muß deshalb sowohl die H-Ionenkonzentration durch Cl-Ionen als auch die Cl-Ionenkonzentration durch H-Ionen zurückgedrängt werden können, was auch in der Tat der Versuch entscheidet (Luther).

Aus der geringen elektrolytischen Dissoziation des Sublimats erklärt sich seine große Beständigkeit und Indifferenz gegen manche Reagenzien. So wird der Stoff weder von konz. Schwefelsäure noch von Salpetersäure wesentlich angegriffen und kann aus kochender Schwefelsäure unverändert verflüchtigt werden. Die Sublimatlösungen werden ziemlich leicht zu Kalomel reduziert. So tritt schwache Reduktion wässriger Sublimatlösungen schon durch andauernde Belichtung derselben auf; leicht erfolgt die Reaktion durch Zinnchlorür: $2HgCl_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + Hg_2Cl_2$, resp. durch Überschuß von Zinnsalz: $HgCl_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + Hg$. Die Bildung von Kalomel mit Hilfe von phosphoriger Säure, H_3PO_3, ist bekanntlich eine in der Analyse häufig benutzte Reaktion. Interessant ist schließlich noch die Reduktion mittels Oxalsäure und Oxalate, welche im Dunklen mit sehr geringer, durch Belichtung jedoch mit meßbarer Geschwindigkeit vor sich geht, so daß von Eder[282]) auf diese Reaktion ein chemisches Aktinometer gegründet ist. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung: $2HgCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = 2NH_4Cl + 2CO_2 + Hg_2Cl_2$. Näheres s. Roloff.[283])

Über Reaktionen des in indifferenten Lösungsmitteln (Essigester, Pyridin etc.) gelösten Sublimats s. Naumann[284]) sowie die Dissertationen seiner Schüler (Gießen seit 1900).

Die Dampfdrucke des festen Sublimats sind nach Messungen von Niederschulte[202a]) und Arctowski[284a]) folgende:

Temperatur	Druck in mm Hg
60	0,003
70	0,01
80	0,02
90	0,05
100	0,10
110	0,19
120	0,38
130	0,77
140	1,35
150	2,37
160	3,87
170	6,25
180	9,80

Sublimat ist für alle Organismen ein heftiges Gift, weshalb es in der Medizin als Desinfektionsmittel in sehr ausgedehntem Maße Anwendung findet. Es hat sich gezeigt, daß die desinfizierende Wirkung des Sublimats der Anzahl der vorhandenen Mercuri-Ionen proportional ist. Der Zusatz von Kochsalz, wodurch die Löslichkeit und Haltbarkeit des Sublimats (Sublimatpastillen) vergrößert wird, hat stets eine Verringerung der Giftwirkung im Gefolge. Vergl. hierzu die ausführliche Studie von Paul und Krönig.[285])

Mercurioxychloride. Mit Mercurioxyd bildet Sublimat eine Reihe von Verbindungen, welche nach der allgemeinen Formel $m\,HgCl_2\ n\,HgO$ zusammengesetzt sind. Diese Salze entstehen entweder durch direkte Einwirkung einer wässrigen oder weingeistigen Sublimatlösung auf rotes oder gelbes Quecksilberoxyd (Roucher), durch unvollständige Zersetzung des Chlorids mittels Alkalien oder Alkalicarbonaten (Millon) oder durch Schmelzen von $HgCl_2$ und HgO (André). Mit zunehmendem Gehalt an Oxyd geht die Farbe der Verbindungen von gelb zu braun bis schwarz über. Es scheint die Existenz folgender Oxychloride ziemlich sicher zu sein:

$2\,HgCl_2 \cdot HgO$, kleine farblose Kristalle oder schwach gelbliche Nadeln (Roucher[286]) und Thümmel[287]), Schoch[287a])).

$HgCl_2 \cdot 2\,HgO$ existiert in einer schwarzen und einer roten bis violetten Modifikation. Erstere entsteht durch Fällen einer Sublimatlösung mit einer Lösung von Kaliumbicarbonat unter gewissen Bedingungen (Millon[288]), Thümmel, l. c.), letztere beim Kochen von wässrigem Quecksilberchlorid und rotem Oxyd oder durch Stehenlassen einer Sublimatlösung mit Natriumacetat (Volhard[289])).

$HgCl_2 \cdot 3HgO$ entweder als ziegelrotes amorphes Pulver (Millon, l. c.) oder als gelber amorpher oder kristallinischer Niederschlag erhalten (Millon, Thümmel).

$HgCl_2 \cdot 4\,HgO$ kommt wie der vorletzte Körper auch in mehreren Modifikationen vor, in einer amorphen oder kristallinischen braunen Form und als kristallinische schwarze Masse.

Alle diese Verbindungen werden durch die meisten Säuren in die Komponenten gespalten, durch Kalilauge werden sie bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder weniger leicht in gelbes Quecksilberoxyd verwandelt. Diese im übrigen wenig charakteristischen Doppelverbindungen bilden sich unter nur sehr geringer Wärmetönung, welche von André[290]) durch Lösen der Oxychloride in

Salzsäure gemessen wurde. Die bei der Lösung erhaltenen Reaktionswärmen und die auf die Komponenten, $HgCl_2$ und HgO, bezogenen Bildungswärmen sind in der folgenden Tabelle enthalten.

	Reaktionswärme	Bildungswärme
$HgCl_2$ HgO	140 K	14 K
$HgCl_2$ 2HgO	314 K	30 K
$HgCl_2$ 3HgO	501 K	33 K
$HgCl_2$ 4HgO	786 K	—63 K (?)

Neuerdings sind die Mercurioxychloride von Schoch[287a]) einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Hiernach sind sämtliche isomeren Oxychloride durch geringe Differenzen in der Dichte unterschieden; so hat von den Verbindungen $HgCl_2 \cdot 2HgO$, bei denen die Isomerie am auffälligsten ist, die rote Modifikation die Dichte 8,16, die schwarze die Dichte 8,53. Schoch fand weiter, daß alle Oxychloride bei Einwirkung von Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur die quadratischen Tafeln des gelben Oxyds, hingegen bei höherer Temperatur die roten prismatischen Kristalle dieses Oxyds liefern (s. Mercurioxyd).

Mercuribromid, $HgBr_2$, entsteht leicht aus den Elementen unter Wärmeentwicklung: $Hg_{flüss.} + Br_2 = HgBr_{2\,fest} + 405$ K; (Nernst[74]) nach Varet[291]) beträgt die Bildungswärme 407 K. Das Salz kristallisiert aus wässriger Lösung in zarten, silberglänzenden Blättchen, aus alkoholischer in Form weißer, rhombischer Prismen. Spez. Gew. 5,74. Es löst sich in 94 Teilen Wasser von 9⁰ und in 4—5 Teilen Wasser von 100⁰; bei 25⁰ lösen sich in Wasser 0,017, in Benzol 0,0194 Mol $HgBr_2$ im l (Sherrill[340])); löslich ist es ferner in Alkohol, Äther und einigen anderen organischen Lösungsmitteln. Die Leitfähigkeit der wässrigen Lösung ist geringer als diejenige des Sublimats (μ_{128} : 1,3 bei 25⁰; Ley[99])).

Die Dampfdrucke des festen Bromids sind nach Niederschulte[202b]) und Arctowski[202c]) folgende:

Temperatur	Druck in mm Hg
90	0,045
100	0,09
110	0,18
120	0,31
130	0,72
140	1,33
150	2,30
160	3,65
170	6,30
180	9,80

vergl. Stelzner.[291a])

Die Löslichkeit des Bromsilbers in Mercurinitrat ist nach Morse[275]) bei 25⁰ (vergl. S. 624).

$Hg(NO_3)_2$ resp. HNO_3	AgBr	
Mol pro l	g pro l	Mol pro l
1,000	6,878	0,03660
0,100	1,640	0,00873
0,050	1,200	0,00639
0,025	0,863	0,00459
0,0125	0,618	0,00329
0,0100	0,575	0,00306

Der Verteilungskoeffizient für: Wasser $\longleftarrow$ $HgBr_2$ $\longrightarrow$ Toluol ist annähernd: 1, derjenige für: 0,1 $Hg(NO_3)_2$ $\longleftarrow$ $HgBr_2$ $\longrightarrow$ Toluol ist annähernd: 13,5.

Die Löslichkeit des $HgBr_2$ in reinem Wasser: ca. 4 g pro Liter.

Die Löslichkeit des $HgBr_2$ in 0,1 n $Hg(NO_3)_2$: ca. 20 g pro Liter.

AgBr löst sich demnach in Mercurinitrat vorwiegend nach dem Schema:

$$AgBr + Hg^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Ag^{\cdot} + HgBr^{\cdot}.$$

Aus den Löslichkeits- und Verteilungsversuchen werden folgende Konstanten berechnet:

$\frac{Hg^{\cdot\cdot} \times Br'}{HgBr^{\cdot}}$	$\frac{HgBr^{\cdot} \times Br'}{HgBr_2}$	$\frac{Hg^{\cdot\cdot} \times Br'^2}{HgBr_2}$	$\frac{Hg^{\cdot\cdot} \times HgBr_2}{HgBr^{\cdot 2}}$
$0{,}4 \times 10^{-9}$	$5{,}0 \times 10^{-9}$	$2{,}0 \times 10^{-18}$	0,08.

Die Zahlen sind nur Näherungswerte, da auf eine sicher vorhandene Komplexsalzbildung zwischen $Hg(NO_3)_2$ und AgBr keine Rücksicht genommen wurde.

Die Neigung zur Bildung komplexer Verbindungen ist beim Mercuribromid größer als beim Chlorid. In seinem chemischen Verhalten gleicht das Salz dem Sublimat in den meisten Stücken.

Mercurioxybromide. In ähnlicher Weise wie die entsprechende Chlorverbindung ist $HgBr_2 \cdot 3\,HgO$ erhalten worden und zwar entweder als gelbes Kristallpulver oder als dunkelbraunes Pulver. Die Bildungswärmen einiger Körper vom Typus $m\,HgBr_2\ n\,HgO$ aus $m\,HgBr_2 + n\,HgO$ sind ebenfalls von André[292]) durch Lösen der Stoffe in überschüssiger Bromwasserstoffsäure untersucht worden ($HgBr_2$ entwickelt mit überschüssiger HBr 38 K, HgO 352 K)

	Reaktionswärme	Bildungswärme
$HgBr_2 \cdot HgO$	355 K	33 K
$HgBr_2 \cdot 2\,HgO$	696 K	44 K
$HgBr_2 \cdot 3\,HgO$	1029 K	73 K
$HgBr_2 \cdot 4\,HgO$	1366 K	78 K.

Die Bildungswärmen der Oxybromide sind etwas größer als die der entsprechenden Chloride.

Mercurijodid, HgJ_2, entsteht mit größter Leichtigkeit aus den Elementen oder durch Fällen eines löslichen Mercurisalzes durch J'-Ionen. Das Salz kommt in zwei enantiotropen Formen, einer roten und einer bei höherer Temperatur beständigen gelben Form vor, welche ineinander überführbar sind und deren Umwandlungspunkt nach neueren Messungen von Gernez[293]) durch Beobachtung der Umwandlungsgeschwindigkeit der gelben und roten Modifikation ineinander zu 126° ermittelt wurde (s. auch Kastle und Reed[294])). Nach Reinders[295]) ist der Umwandlungspunkt 129,5°.

a) Rotes Jodid. Durch Zusammenreiben der Elemente bei Gegenwart von wenig Alkohol oder durch Fällen einer Mercurinitrat- oder -acetatlösung mit einem löslichen Jodide zu erhalten. Das Salz bildet rote tetragonale Kristalle, welche sich wenig in Wasser (in ca. 150 Teilen H_2O bei gewöhnlicher Temperatur), leichter in warmem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Essigäther und vielen anderen organischen Flüssigkeiten lösen. Sherill[340]) gibt die Löslichkeit in Benzol zu 0,00493 Mol HgJ_2/l, Morse die in Wasser zu ca. 0,00013 Mol/l, beides für 25°. Mercurijodid löst sich ferner in vielen anorganischen Säuren wie heißer Salzsäure und Salpetersäure, sowie in Mercurinitrat- und Jodkaliumlösung und kann aus den genannten Medien vorteilhaft umkristallisiert werden. Die Löslichkeitsverhältnisse

des Salzes in verschiedenen organischen Solventien wurden genauer von Beckmann und Stock[296]) untersucht:

Löslichkeiten des HgJ_2 bei 23°

		Farbe der Lösung	Farbe d. Niederschlags
Chloroform	0,071 Proz.	violett	grün
Benzol	0,247 „	rot	grün
Äther	0,551 „	braun	grüngelb
Aceton	2,01 „	braun	gelb
Äthylalkohol	2,00 „	braun	gelb
Methylalkohol . . .	3,98 „	braun	gelb.

In vielen organischen Lösungsmitteln findet besonders bei Belichtung langsame Zersetzung unter Jodausscheidung und Bildung von Quecksilberjodür statt. Hierüber sowie über weitere anscheinend weniger genaue Löslichkeitsbestimmungen der Mercurihalogenide in organischen Lösungsmitteln s. Sulc.[296a])

Die Löslichkeit des Salzes in Methylenjodid ist von Retgers[297]) ermittelt worden.

100 Teile CH_2J_2 lösen bei . . .	15°	100°	180°	
	2,5	16,6	58	Teile HgJ_2.

Aus den Lösungen kristallisiert bei hoher Temperatur gelbes, bei niedriger rotes Jodid.

Genaue Messungen der Dichten einiger Mercurijodidlösungen rühren von Schönrock[267a]) her:

HgJ_2 in Alkohol		HgJ_2 in Pyridin	
%: 1,8358	d_4^{16}: 0,80718	%: 10,4290	1,14817
„ 1,7119	„ 0,80597	„ 7,9944	1,10535

Spez. Gewicht des festen Salzes 6,2. Bei 253—254° schmilzt das Salz (unter vorherigem Übergang in die gelbe Form) zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, welche beim Abkühlen zu gelbem Jodid erstarrt. Bei weiterem Erkalten wird letzteres ruckweise rot. Spezifische Wärme: 0,0420. Bildungswärme: $Hg_{flüss.} + J_{2fest} = HgJ_{2rot} + 252$ K (Varet[283])). Beim Fällen einer wässrigen Sublimatlösung mit Jodkalium werden nach Berthelot[299]) 273 K, nach Thomsen (Thermochem. Unters.) 268 K frei: $HgCl_{2aq} + 2KJ_{aq} = HgJ_{2fest} + 2KCl_{aq} + 268$ K.

Die Dampfdrucke des festen Jodids sind nach Niederschulte[202a]) und Arctowski[202b]) folgende:

Temperatur	Druck in mm Hg
80	0,004
90	0,013
100	0,023
110	0,061
120	0,125
130	0,25
140	0,45
150	0,79
160	1,34
170	2,30
180	3,51

Bei höheren Temperaturen findet Ditte[299a]) folgende Werte:

210	7,2
230	20,6
250	55,3
270	131,9
308	267,0

Der von Ditte bei 195—200^0 gefundene Wert stimmt mit den Messungen von Niederschulte nicht überein. Nach Ditte zersetzt sich das im Vakuum erhitzte Mercurijodid selbst bei 300^0 nicht unter Jodabscheidung.

Die Löslichkeit des Jodsilbers in Mercurinitratlösungen bei 25^0 ist nach Morse[275]):

$Hg(NO_3)_2$ resp. HNO_3 Mol pro l	AgJ g pro l	AgJ Mol pro l
1,000	25,160	0,10700
0,100	2,730	0,01161
0,050	1,737	0,00740
0,025	1,118	0,00476
0,0125	0,841	0,00358
0,0100	0,800	0,00340.

Die Löslichkeit des HgJ_2 in Wasser von 25^0 bestimmte Morse zu etwa 0,06 g pro Liter, in normaler Mercurinitratlösung steigt die Löslichkeit auf 48,0 g, woraus der Schluß zu ziehen ist, daß ca. 99 Proz. des Halogens in Form von $HgJ^{\cdot}$-Ionen vorhanden sind. Für das Gleichgewicht: $\frac{Hg^{\cdot\cdot} \times J'}{HgJ^{\cdot}}$ berechnet sich annähernd der Wert $0,4 \times 10^{-13}$. Dieser sowie die übrigen von Morse berechneten Dissoziationskonstanten des Mercurijodids sind aber wegen der gleichzeitig vorhandenen Silber-Quecksilberkomplexe unsicher.

Oberhalb 126^0 geht die rohe Form des Mercurijodids unter starker Volumzunahme in

b) gelbes Jodid über, welches aus rhombischen Kristallen besteht. Obwohl erst oberhalb der Umwandlungstemperatur 126^0 dauernd beständig, erscheint das gelbe Jodid häufig als metastabiles Gebilde bei gewöhnlicher Temperatur. So bildet sich beim Fällen von Sublimat mit einem löslichen Jodid zunächst ein gelber Niederschlag, der sich in wenigen Augenblicken rot färbt. Längere Zeit haltbar ist die gelbe Modifikation, wenn sie durch Eingießen von Wasser in eine alkoholische Mercurijodidlösung erzeugt wird. Die Umwandlung der gelben in die rote Form wird durch Belichtung sowie durch Gegenwart von Säuren in den Lösungen katalytisch beschleunigt. Auch aus dem dampfförmigen Zustande sowie aus dem Schmelzfluß und aus Lösungen, in welchen natürlich Unterschiede zwischen roter und gelber Form nicht mehr bestehen, scheidet sich zunächst immer die gelbe Form ab. Nach Gernez[300]) kondensieren sich die von rotem Jodid auch unterhalb des Umwandlungspunktes ausgehenden Dämpfe zunächst zu gelbem Jodid. Quecksilberjodid bietet demnach eines der „auffallendsten Beispiele für die oft bewährte Regel, daß die unbeständigsten Formen zuerst erscheinen" (Ostwald[301]) s. a. [302])). Die Umwandlung ist mit einer meßbaren Wärmetönung verbunden. Nach Varet (l. c.) werden beim Übergange von kristallisiertem gelbem in rotes Jodid ca. 30 K frei.

Mercurijodid ist eine sehr beständige Verbindung, die von den meisten chemischen Reagenzien nur wenig angegriffen wird. Die elektrolytische Dissoziation ist sehr gering, die Tendenz zur Komplexbildung hat in der Reihe der

Halogenide ihr Maximum erreicht. Durch Erhitzen des Jodids mit Kalilauge entsteht, jedoch weit schwieriger als beim Chlorid und Bromid, ein Mercurioxyjodid: $HgJ_2 \cdot 3HgO$, ein gelbbraunes Pulver (Rammelsberg[303]).

Die Einwirkung von konzentrierter und SO_3-haltiger Schwefelsäure auf das Jodid, wobei sich unter Jodabscheidung und Entwicklung von SO_2 Doppelsalze von $HgSO_4$ und HgJ_2 bilden, ist kürzlich von Ditte[299a]) untersucht.

Mercuricyanid, $Hg(CN)_2$, entsteht durch Neutralisation von Quecksilberoxyd mit wässriger Blausäure, wobei eine erhebliche positive Wärmetönung auftritt, ferner durch Einwirkung des Oxyds auf Cyanide, z. B. KCN; selbst komplexe Cyanide wie $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ Berlinerblau reagieren in diesem Sinne; ein Vorgang, welcher sich aus der enorm geringen Dissoziation des Mercuricyanids erklärt.

Das Salz kristallisiert in farblosen quadratischen Säulen, welche sich ziemlich leicht in Wasser, wenig in Alkohol lösen. Spez. Gewicht 4,0.

Die Bildungswärme des festen Salzes aus den Elementen beträgt 189 K. Die Wärmetönung: $HgO_{rot} + 2HCN_{gelöst} = Hg(CN)_{2fest} + 315$ K (Varet, l. c.).

Die Dichten einiger Mercuricyanidlösungen sind nach Schönrock[267a]):

$Hg(CN)_2$ in Wasser

%	d_4^{16}
7,8921	1,06376
7,5009	1,06049
5,4037	1,04246

$Hg(CN)_2$ in Alkohol

%	d_4^{16}
8,2206	0,85273
5,8653	0,83484

$Hg(CN)_2$ in Pyridin

%	d_4^{16}
29,6018	1,28155
23,2275	1,20198

Die wässrige Lösung zeigt ein äußerst geringes elektrisches Leitungsvermögen, Λ_{32} (mol) beträgt etwa 0,18. Infolge der geringen Dissoziation des entstehenden Mercuricyanids sind CN'-Lösungen imstande, gewisse schwerlösliche Mercurisalze, wie Sulfat, Phosphat etc., zu lösen. Aus dem gleichen Grunde gibt Mercuricyanid auch mit OH'- und J'-Ion keine Fällung und wird nur durch H_2S zersetzt. Vom Mercuricyanid sind eine große Zahl von Doppel- und Komplexsalzen bekannt, in dieser Hinsicht steht das Salz dem Mercurijodid nahe.

Im festen Zustande erhitzt, zersetzt sich das Salz in Quecksilber und Cyangas, wobei sich ein Teil des letzteren zu festem Paracyan polymerisiert.

Die wässrigen Lösungen des Quecksilbercyanids vermögen noch beträchtliche Mengen Mercurioxyds zu lösen, wodurch deutlich alkalisch reagierende Flüssigkeiten entstehen. Aus letzteren ist das Salz: $Hg(CN)_2 \cdot HgO$ isoliert worden. Dasselbe bildet weiße, büschelförmig vereinigte Nadeln vom spez. Gewicht 4,43 bei 19°, welche schwerer löslich sind als das normale Cyanid; bei gewöhnlicher Temperatur lösen 100 g Wasser etwa 1,1 g Oxycyanid, 110 g Alkohol von 90° etwa 1 g des Salzes (Proust[304]), Johnston[305]), Schließer[306]), s. besonders Richard[307])).

Mercurirhodanid, $Hg(SCN)_2$, wird durch Fällen von Mercurinitrat mit einem löslichen Rhodanid als weißer kristallinischer Niederschlag erhalten, der in viel heißem Wasser löslich ist. 1000 ccm der gesättigten Lösung enthalten bei 25° 0,696 g $Hg(SCN)_2$ = 0,0022 Mole $Hg(CNS)_2$. Beim Erhitzen zersetzt sich der Körper unter starkem Aufblähen (Pharaoschlangen).

Obwohl die Rhodanwasserstoffsäure eine sehr starke Säure ist, ist ihr

Mercurisalz sehr wenig dissoziiert. Die Leitfähigkeit der gesättigten Lösung ist nur sehr gering; die elektrolytische Dissoziation ist demnach wohl von ähnlicher Größenordnung als beim Sublimat. Die Bildungswärme aus $HgO + 2HSCN$ beträgt: 342 K, diejenige aus den Elementen: 360 K (Joannis[306])). Der anscheinend nur geringen Haftintensität des SCN'-Ions entsprechend, ist $Hg(CNS)_2$ äußerst geneigt, Komplexsalze zu bilden; näheres S. 656.

Mercuriformiat und Homologe. Die Mercurisalze der Ameisensäure und der homologen Säuren werden durch Auflösen von Quecksilberoxyd in den wässrigen Lösungen der Säuren erhalten. Mercuriformiat geht mit größter Leichtigkeit beim Erwärmen seiner wässrigen Lösung in das schwerer lösliche Oxydulsalz über: $2Hg(CHO_2)_2 = Hg_2(CHO_2)_2 + CO_2 + CO + H_2O$; auch beim Acetat ist diese Tendenz, wenn auch in weit schwächerem Grade, vorhanden, denn wässrige Lösungen von Mercuriacetat zeigen fast stets einen sehr geringen Oxydulgehalt, der beim Erwärmen der Lösung sichtlich zunimmt. Mercuripropionat ist dagegen ein recht beständiges Salz. Die Beständigkeit der Oxydsalze nimmt also in bemerkenswerter Weise mit steigendem Kohlenstoffgehalt zu. Es mag noch bemerkt werden, daß die elektrische Leitfähigkeit der Mercurisalze der organischen Carbonsäuren der Leitfähigkeit dieser Säuren selbst parallel geht, was sich einerseits aus der Hydrolyse der Salze erklärt, andererseits auch aus dem Umstande, daß die Dissoziation eines Mercurisalzes $\frac{Hg}{2}$ (Ac) anscheinend von ganz ähnlicher Größenordnung ist wie die der zugehörigen Säure H·(Ac); daß also $\frac{Hg}{2}$ und H in bezug auf die Dissoziation ihrer Verbindungen Ähnlichkeit besitzen. Ganz analoge Erscheinungen treffen wir auch bei UO_2 — Cu — Fe — und anderen Salzen an (s. S. 567).

Mercuriformiat, $Hg(CHO_2)_2$, weiße, leicht zersetzliche Kristallblättchen.

Mercuriacetat, $Hg(C_2H_3O_2)_2$, weiße Kristallblättchen. Löslich in 4 Tln. Wasser von 0°, 2,75 Teilen von 19° und in 1 Teil kochenden Wassers. Spez. Gew. 3,286. Die wässrige Lösung reagiert deutlich sauer und wird beim Erwärmen fast völlig in Säure und Base gespalten. Die elektrische Leitfähigkeit (rez. Ω) ist gering

v	32	64	128
Λ (molekular) bei 25°	5,72	8,61	13,2.

Mercurioxalat, HgC_2O_4, ist schwerlöslich, ein typischer Neutralteil für Komplexe, und kommt als solcher in Doppeloxalaten vor. Von Interesse ist, daß sein Kation $Hg^{\cdot\cdot}$ das Anion C_2O_4'' unter eigener Reduktion zu Mercuro-Ion in CO_2 oxydiert. Die Reaktion, die durch Licht mit meßbarer Geschwindigkeit erfolgt, wird im Ederschen Photometer (Roloff[308a])) ausgenützt. Das Salz und seine Komplexe sind also labile, durch Belichtung zerstörbare Gebilde.[308b])

Mercurioxyd, HgO. Die den Mercurisalzen zugrunde liegende Base $Hg(OH)_2$ ist nicht im festen Zustande beständig, sondern zerfällt beim Versuche der Darstellung sofort in Wasser und ihr Anhydrid: HgO. Da aber die wässrigen Lösungen des letzteren äußerst schwache, jedoch immerhin noch erkennbare alkalische Reaktion zeigen, muß man geringe Mengen von OH'-Ionen in den Lösungen des Oxyds annehmen. Quecksilberoxyd kann auf verschiedenen Wegen erhalten werden und die so erhaltenen Produkte zeigen in ihrem Äußeren geringe Verschiedenheiten:

1. Rotes Oxyd wird durch gelindes Erhitzen von Mercuro- oder Mercuri-

nitrat als lebhaft rotes bis bräunlichrotes, kristallinisches Pulver gewonnen: $Hg_2(NO_3)_2 = 2HgO + 2NO_2$ resp. $Hg(NO_3)_2 = HgO + 2NO_2 + O$.

2. Gelbes Oxyd. Durch Fällen einer Mercurisalzlösung mittels OH'-Ionen entsteht in der Kälte ein rein gelber, in der Hitze ein mehr gelbroter Niederschlag des Oxyds. Falls man ein wenig dissoziiertes Salz wie Sublimat anwendet, ist zur vollständigen Ausfällung ein Überschuß von OH'-Ionen nötig.

Nach Ostwald sind rotes und gelbes Oxyd nicht isomer wie die beiden Mercurijodide, eine Ansicht, die von Cohen vertreten wurde. Letzterer Autor[309]) fand, daß eine aus: $Hg_{Metall} | HgO_{rot}$, KOH, $HgO_{gelb} | Hg_{Metall}$ gebildete Konzentrationskette eine EMK = 0,685 Millivolt lieferte, derart, daß der Strom in der Kette vom HgO_{rot} zum HgO_{gelb} floß und zog daraus den Schluß, daß im roten und gelben Oxyd zwei Isomere von verschiedenem Löslichkeitsgrade vorlägen. Demgegenüber wies Ostwald[310]) nach, daß sich die beiden Oxyde nur durch die verschieden feine Verteilung unterscheiden und ihrer Farbe nach in ähnlicher Weise different seien, wie etwa grobes und fein gepulvertes Kaliumbichromat. Ostwald hatte schon früher darauf hingewiesen, daß ein feines Pulver zufolge seiner größeren Oberflächenspannung sich leichter lösen muß als ein gröberes. Aus der von Cohen beobachteten EMK obiger Kette berechnet sich, daß die Quecksilberionenkonzentration in den beiden Lösungen: HgO_{gelb}, KOH und HgO_{rot}, KOH sich um 5,3 Proz. unterscheidet. Ostwald wies dann nach, daß sich der Gleichgewichtszustand (s. S. 614)

$$HgO + 4KBr + H_2O \rightleftarrows K_2HgBr_4 + 2KOH$$

verschieden einstellt, falls man rotes oder gelbes Oxyd benutzt. Die Menge des Kalis, welche durch rotes und gelbes Oxyd in Freiheit gesetzt wurde, differierte um ca. 7 Proz. Wurde das rote Oxyd mechanisch zerkleinert, so stieg auch seine Löslichkeit und gleichzeitig damit die Menge des bei obigem Gleichgewichtszustande entbundenen Kalis (s. a. Koster und Stork[311])).

Zufolge einer neueren Untersuchung von Schoch[312]) sollen zwei durch die Kristallform deutlich unterschiedene Verbindungen HgO existieren: a) Das bei gewöhnlicher Temperatur gefällte und getrocknete gelbe Oxyd bildet unter dem Mikroskop 4eckige Tafeln und geht beim Erhitzen auf höhere Temperatur in die rote Form b) über, die monokline Prismen bildet; die gleiche Modifikation entsteht auch, wenn die Fällung des Mercurisalzes mit OH-Ionen bei höherer Temperatur vorgenommen wird. Bleibt das bei gewöhnlicher Temperatur gefällte gelbe Oxyd längere Zeit mit der Fällungsflüssigkeit (die NaCl oder KCl enthalten muß) stehen, so wachsen die Kristalle und gleichzeitig geht die Farbe in orange bis rot über. Die Dichte der beiden Formen differiert nicht merklich, wohl aber ist der Dissoziationsdruck der gelben Modifikation größer als der der roten und zwar:

gelbe Mod. bei 300—320°: 760 mm
rote „ „ „ „ nicht über 400 mm (?)

Schließlich läßt sich rotes Oxyd auch durch direkte Einwirkung von Sauerstoff auf Quecksilber oberhalb 300° herstellen. Dabei stellt sich zwischen letzten beiden Stoffen und dem gebildeten Mercurioxyd ein Gleichgewichtszustand heraus, der von der Temperatur und dem Druck des Sauerstoffs abhängig ist; je nach der Größe dieser beiden Faktoren kann man die Reaktion $Hg + O \rightleftarrows HgO$ in dem einen oder anderen Sinne verlaufen lassen. Die Dissoziation des Quecksilberoxyds ist eingehender von Pélabon[313]) gemessen

worden. Der Dissoziationsdruck (= p) des Sauerstoffs, welcher aus Mercurioxyd bei Gegenwart von gesättigtem Quecksilberdampf entwickelt wird, läßt sich durch die Formel darstellen:

$$\log p = \frac{m}{T} + n \log T + z,$$

wo m = —27569, n = — 57,58, z = +203,94711 ist. Bei 610° ist der Druck 1240 mm und steigt mit der Temperatur (T) schnell an.

Mercurioxyd hat das spez. Gewicht 11,2. Nach Schick[313a]) ist die Löslichkeit der beiden Modifikationen ungefähr gleich. In 1 l H_2O lösen sich bei 25°: 0,0515 g, bei 100°: 0,395 g HgO. Zusatz von Barytwasser erhöht die Löslichkeit, wahrscheinlich besitzt $Hg(OH)_2$ amphoteren Charakter und kann auch als schwache Säure reagieren.

Das Löslichkeitsprodukt des Mercurioxyds $[Hg^{\cdot\cdot}] [OH']^2$ berechnet sich aus den Versuchen von Bersch (s. S. 614) zu etwa 4×10^{-26} (Großmann[313b])). Fulda[313c]) findet den naheliegenden Wert $1,5 \times 10^{-26}$. Darnach ist die Ionenlöslichkeit nur etwa $2 \cdot 10^{-9}$, was in Kombination mit der Gesamtlöslichkeit $2,4 \cdot 10^{-4}$ (Schick 25°) den ungeheuer kleinen Dissoziationsgrad von ca. 10^{-5} ergibt.

Spezifische Wärme: 0,0518. Bildungswärme (Varet)

$$Hg_{\text{flüss.}} + O_{\text{gasf.}} = HgO_{\text{fest, rot}} + 215\,K.$$

Von Thomsen sind noch folgende auf das Oxyd bezügliche Wärmetönungen gemessen:

$$HgCl_2aq + 2KOHaq = HgO + 2KClaq + 81K$$
$$K_2HgCl_4aq + 2KOHaq = HgO + 4KClaq + 68K$$
$$K_2HgBr_4aq + 2KOHaq = HgO + 4KBr\,aq - 53K.$$

Mercurioxyd wird leicht durch die schon häufiger genannten Reduktionsmittel zu Metall reduziert, in geringem Maße schon durch Belichtung.

Zur Darstellung anderer Mercurisalze, sowie als Oxydationsmittel für organisch-chemische Zwecke findet es mannigfache Anwendung. Durch Einwirkung von Chlor auf in Wasser verteiltes Quecksilberoxyd entsteht unterchlorige Säure.

Über die Reduktionstemperatur des Quecksilberoxyds durch Wasserstoff und Kohlenoxyd, d. h. die Temperatur der beginnenden Reduktion, die beim roten Oxyd beträchtlich höher liegt als beim gelben, liegen Untersuchungen von Glaser[314]) sowie von Fay und Seeker[315]) vor. Schließlich möge erwähnt werden, daß die Reaktionsfähigkeit des gelben Oxyds um so größer ist, je niedriger die Fällungstemperatur des Oxyds ist.

Kolloidales Quecksilberoxyd.[315a]) Die Mercurisalze der durch alkalische Spaltung des Eieralbumins entstandenen Säuren, der Protalbin- resp. Lysalbinsäure, lösen sich in Natronlauge zu einer hellgelben, in nicht zu dicker Schicht durchsichtigen Flüssigkeit, welche bei der Dialyse nur im Anfange an das den Dialysator umgebende Wasser etwas Quecksilber abgibt, in der Hauptsache und namentlich im weiteren Verlaufe der Dialyse aber nur Natronhydrat und die Natriumsalze der Eiweißspaltungsprodukte diffundieren läßt. Überhaupt keine Diffusion von Quecksilber tritt ein, wenn zu einer stark alkalischen Lösung eines Natriumsalzes der erwähnten Säuren Sublimatlösung hinzugefügt und diese Flüssigkeit der Dialyse unterworfen wird. Es ist dies zugleich ein Verfahren, um zu Präparaten mit höherem Quecksilbergehalte zu gelangen. Bei der Dialyse selbst tritt namentlich im Lichte, ebenso beim Erwärmen der alkalischen Flüssigkeit auf 100°, teilweise Reduktion unter Ausscheidung

grauen Quecksilbers ein, ein Zusatz von Hydrazinhydrat bewirkt schon in der Kälte vollständige Reduktion zu metallischem Quecksilber. Dieses Verhalten der alkalischen gelben Flüssigkeit beweist, daß in derselben das Hydrosol des Quecksilberoxyds (oder -hydroxyds?) als Adsorptionsverbindung mit dem kolloidalen Natriumsalze der Protalbin- resp. Lysalbinsäure vorhanden ist. Die bei Lichtabschluß dialysierte Flüssigkeit läßt sich im Vakuum bei niederer Temperatur (40°) eindunsten und hinterläßt dann glasglänzende, spröde, rotbraun durchscheinende Lamellen eines festen Hydrosols der erwähnten Adsorptionsverbindung. Auch durch Eingießen des durch Dialyse gereinigten, flüssigen Hydrosols in Alkohol entsteht das feste Hydrosol, das beim Trocknen die Form hellbräunlicher Körnchen annimmt. Dieses feste Hydrosol gibt langsam mit kaltem, rasch mit warmem Wasser das ursprüngliche flüssige Hydrosol, es wird am Lichte oder beim Erwärmen auf 100° durch oberflächliche Reduktion zu metallischem Quecksilber grau, hält sich aber im Dunkeln unverändert. In dem flüssigen Hydrosol erzeugen geringe Mengen Essigsäure oder konzentrierte Salzsäure einen weißen, gallertartigen Niederschlag, der sich im Überschusse der beiden Säuren wieder löst. Verdünnte Salzsäure bewirkt ebenfalls Fällung, dieselbe löst sich aber nicht vollständig in einem Überschusse des Fällungsmittels auf. Salzlösungen sind im allgemeinen ohne Einfluß auf das flüssige Hydrosol, nur Schwefelammoniumlösung färbt dasselbe dunkel und fällt in der Hitze Quecksilbersulfid aus. Festes Kochsalz und Ammoniumsulfat, bis zur Sättigung eingetragen, fällen das feste Hydrosol aus; Silbernitratlösung gibt einen weißen Niederschlag, bestehend aus einem Gemenge von Quecksilberoxyd und protalbin- resp. lysalbinsaurem Silber; derselbe wird durch Natronlauge in das flüssige Hydrosol des Quecksilberoxyds, Silberoxyds im Gemisch mit den Natriumsalzen der Eiweißspaltungsprodukte verwandelt. (Lottermoser).

Mercurisulfid, HgS, kommt in zwei verschiedenen Modifikationen vor, einer unbeständigen schwarzen und einer beständigen roten Form.

a) Rotes Mercurisulfid ist auch in Kristallform identisch mit dem natürlich vorkommenden und wichtigsten Quecksilbermineral: Zinnober. Dieser bildet cochenillerote bis rotbraune hexagonale Kristalle, welche, zerrieben, ein scharlachrotes Pulver bilden. Mit anderen Stoffen gemengt bildet er das für die Quecksilbergewinnung ebenfalls wichtige Quecksilberlebererz.

Die Darstellung des künstlichen Zinnobers geschieht entweder auf trockenem Wege durch Sublimation eines Gemenges von Quecksilber, Quecksilberoxyd oder basischem Sulfat mit Schwefel, oder auf nassem Wege, indem man die schwarze Modifikation mit den Polysulfiden der Alkalien oder des Ammoniums behandelt, wobei Temperaturerhöhung und ein Überschuß an Schwefel die Umwandlung begünstigt (s. a. Stanek[316]).

Diese letztere beruht darauf, daß HgS in den genannten Polysulfiden löslich ist (s. unten) und zwar ist die schwarze Form als die unbeständigere in allen Lösungsmitteln mehr löslich als die rote, die sich demnach nach eingetretener Sättigung der Lösung mit HgS im Zustande der Übersättigung befinden muß. Ist also etwas von der roten Form entstanden, so muß allmählich die unbeständige schwarze Form vollständig verschwinden und sich in die beständige rote Form umwandeln (Ostwald[317]). Spezifisches Gewicht des Zinnobers: 8,1.

b) Schwarzes, amorphes Mercurisulfid bildet sich beim Zusammenreiben von Quecksilber und Schwefel als schwarzes Pulver, ferner aus Queck-

silbersalzen und Thiosulfaten. „Wie sich schon aus dem Erstentstehen der schwarzen Form bei der Bildung des Schwefelquecksilbers entnehmen läßt, ist diese die unbeständigere und die rote, kristallinische Form die beständigere" (Ostwald[317].)

Ebenfalls entsteht die schwarze Form durch Ausfällen eines Mercurisalzes mit Schwefelwasserstoff in saurer oder neutraler Lösung.

Das spezifische Gewicht beträgt 7,5, die Bildungswärme aus den Elementen beträgt 47,8 K, ist also weit kleiner als diejenige des weit weniger beständigen und leichter in die Elemente spaltbaren Quecksilberoxyds, ein guter Beleg für die Tatsache, daß in manchen Fällen die Beziehungen zwischen Atomaffinität und Bildungswärme der Einfachheit entbehren. Die spezifische Wärme beträgt: 0,512.

Nach Varet entwickelt schwarzes, amorphes Sulfid beim Übergang in rotes, amorphes: 2,4 K in rotes, kristallisiertes Sulfid: 3,0 K. (Ob ein Unterschied zwischen einer roten amorphen und roten kristallinischen Form besteht, ist fraglich, die erhaltenen Unterschiede in den Energiegrößen können lediglich auf Versuchsfehlern beruhen.)

Über die gegenseitige Beziehung des schwarzen und roten HgS geben Untersuchungen von Knox (unveröff. Breslauer Arbeit) Auskunft. Darnach fand sich die Löslichkeit des roten Zinnobers in Na_2S-Lösungen verschiedener Konzentration durchwegs kleiner als die des schwarzen HgS. Das Verhältnis schwarz : rot variierte zwischen den Grenzen 1,3 (in 0,1 Mol. Na_2S) bis 1,09 (in 1 Mol. Na_2S). Die Variation beruht jedenfalls darauf, daß das schwarze HgS aus Teilchen verschiedener Löslichkeit besteht, von denen durch starke Na_2S-Lösung die löslichsten Bestandteile weitgehend fortgenommen werden, während sie in den verdünnteren bestehen bleiben. Die geringere Löslichkeit, also größere Stabilität, des roten Zinnobers geht auch aus der ebenfalls von Knox beobachteten Tatsache hervor, daß beim Stehen von schwarzem HgS unter Na_2S-Lösung Umwandlung in rotes HgS erfolgt.

Löslichkeit von HgS in Na_2S-Lösungen (25°) nach Knox:

Mol. Na_2S	1,5	1	0,75	0,5	0,375	0,15	0,1
Mol. HgS (schwarz)	—	0,46	0,31	0,175	0,111	0,023	0,011
Mol. HgS (Zinnober)	0,75	0,42	0,27	0,15	0,092	0,018	0,0086
$\frac{\text{HgS schwarz}}{\text{Zinnober}}$	—	1,09	1,12	1,19	1,21	1,30	1,29
Na_2S: Zinnober . .	2:1	2,04:1	2,8:1	3,3:1	4,1:1	8,3:1	11,6:1

Quecksilbersulfid ist in Wasser enorm wenig löslich, weshalb sich die Verbindung stets bildet, wenn selbst äußerst geringe Mengen $Hg^{\cdot\cdot}$-Ionen, wie sie beispielsweise im Mercuricyanid und in der großen Zahl der organischen Quecksilberverbindungen enthalten sind, mit S''- resp. SH'-Ionen zusammentreffen. (Mercuricyanid wird nur durch S''- oder HS'-Ionen zersetzt.) Die Leitfähigkeit der gesättigten wässrigen Lösungen des schwarzen und roten Sulfids beträgt nach van Name[316a]) etwa $\varkappa_{25} = 0{,}01 - 0{,}02 \times 10^{-6}$; die Messungen sind beim schwarzen Sulfid wegen der diesem Stoffe zukommenden Eigenleitfähigkeit ungenau. Infolge der großen Unlöslichkeit wird die Fällung des HgS durch Säuren nicht beeinträchtigt, eine in der Analyse verwertete Reaktion. Nur von Königswasser wird Mercurisulfid unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Mercurisalz gelöst. Quecksilbersulfid ist ferner

die geeignetste Wägungsform bei der quantitativen Bestimmung des Metalls; gegenüber manchen anderen Sulfiden wird es durch Luftsauerstoff nicht zu Sulfat oxydiert. Konzentrierte Lösungen von Kaliumsulfid und von Alkalipolysulfiden lösen Mercurisulfid unter Bildung sehr unbeständiger Sulfosalze.

Die Reaktion: $HgS + H_2 = Hg + H_2S$ geht schon bei 280° mit meßbarer Geschwindigkeit vor sich. Über die Kinetik dieses Vorganges s. Pélabon.[317a])

Kolloidales Quecksilbersulfid. Nach Winssinger[317b]) entsteht das Hydrosol des Quecksilbersulfids, wenn das aus einer neutralen Mercurisalzlösung gefällte Gel desselben wiederholt mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser dekantiert wird. Dasselbe stellt in konzentriertem Zustande eine tiefschwarze, undurchsichtige, in verdünnterem Zustande mit brauner Farbe klar durchsichtige Flüssigkeit dar, welche im auffallenden Lichte eine grünliche Fluoreszenz zeigt. Sie kann längere Zeit, um den überschüssigen Schwefelwasserstoff zu verjagen, zum Sieden erhitzt werden, sie kann auch durch ein Papierfilter filtriert werden, ohne daß Gelbildung eintritt. Sämtliche Elektrolyte dagegen führen das Hydrosol in das Gel über. (Lottermoser.)

Mercuriselenid, HgSe. Beide Elemente vereinigen sich bei höherer Temperatur zu einer kristallinischen, grauen Verbindung, der nach Analysen von Uelsmann[317c]) die obige Formel zukommt. Auch durch Einleiten von Selenwasserstoff in Mercurisalzlösungen soll das Selenid entstehen.[317d])

Die Eigenschaften des Selenids und mehr noch die des sehr wenig untersuchten Tellurids[317e]) des Quecksilbers scheinen in einigen Punkten an die der Amalgame zu erinnern, was bei dem schwach elektropositiven Eigenschaften des Tellurs und Selens verständlich ist (Ley, unveröff.).

Mercuriphosphid, Hg_3P_4. Nach Granger[318]) reagieren die beiden Elemente auch bei höherer Temperatur nicht merklich; die Verbindung entsteht aus PJ_2 und metallischem Quecksilber bei 275—300° (Granger), bildet rhomboedrische, metallglänzende Kristalle und wird beim Erhitzen in die Elemente zerlegt. Mit Mercurichlorid, -Sulfat- und -nitrat soll es sich zu Verbindungen vereinigen, welche von Rose[319]) beschrieben sind, und welche vielleicht ein dem Dimercuriammonium ähnliches, phosphorhaltiges Radikal enthalten.

Mercurisalze der Halogensauerstoffsäuren. Mercurichlorat und -perchlorat sowie die entsprechenden Brom- und Jodverbindungen, die wichtigsten Salze dieser Gruppe, sind weitgehend dissoziiert, wie besonders die Leitfähigkeitsbestimmung des Mercuriperchlorats gezeigt hat. Infolge der geringen Stärke der Mercuribase tritt außerdem starke Hydrolyse auf, wodurch in der Regel unlösliche, basische, gelbe bis tieforange gefärbte Salze gebildet werden. Die Salze zersetzten sich wegen der geringen Atomaffinität zwischen Hg und ClO_3 etc. meistens schon beim gelinden Erhitzen, häufig unter Explosion. In wässriger Lösung liefern die Salze natürlich alle früher genannten $Hg^{\cdot\cdot}$-Ionenreaktionen. Über Hypochlorite etc. liegen keine genauen Untersuchungen vor; betreffs $Hg(OBr)_2$ s. Sievers.[320])

Neutrales Mercurichlorat $Hg(ClO_3)_2$ ist nicht bekannt. Beim Lösen von Mercurioxyd in wässriger Chlorsäure entsteht das basische Salz

$$Hg(ClO_3)_2 \cdot HgO \cdot H_2O = 2Hg{<}^{OH}_{ClO_3}$$ in Form kleiner rhombischer Nadeln,

die mit dem entsprechenden Bromat isomorph sind. In Wasser schwer löslich, spez. Gewicht ca. 5,2 (Wächter[321])). Kristallographisches s. Topsöe.[322])

Mercuriperchlorat, $Hg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Durch Lösen von HgO in wässriger Überchlorsäure und nachheriges Abdampfen werden große, wasserhelle Säulen des Salzes gewonnen. Dasselbe ist äußerst zerfließlich. Zum Unterschied von allen Mercurisauerstoffsalzen der starken, anorganischen Säuren, Nitrat, Chlorat, Sulfat etc., löst sich das Perchlorat klar in viel Wasser auf ohne Bildung eines unlöslichen Niederschlags.

Äquiv. Leitfähigkeit des $\frac{Hg(ClO_4)_2}{2}$ bei 25⁰ (rez. Ω)

v (Liter)	Λ
5	96,4
10	105,0
20	116,0
32	126,9
64	145,1
128	171,0
256	204,1
512	247,7
1024	296,9

Aus der großen Differenz $\Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = 170$ geht hervor, daß die Hydrolyse des Mercurisalzes weit größer als die des Mercurosalzes (s. dieses) ist (Ley und Heimbucher[322a])). Dasselbe wurde auf Grund von Rohrzuckerinversionsversuchen geschlossen. Die Base $Hg(OH)_2$ ist demnach bedeutend schwächer als $Hg_2(OH)_2$, ein Resultat, zu dem auch Cox[223]) gelangt ist.

Die Wasserlöslichkeit des basischen Salzes $HgO \cdot 2Hg(ClO_4)_2 \cdot 12H_2O$[322b]) ist jedenfalls eine Folge der großen Elektroaffinität des ClO_4-Ions.

Mercuribromat, $Hg(BrO_3)_2 2H_2O$ (Rammelsberg[323])). Durch Einwirkung wässriger Bromsäure auf das Oxyd in Form eines weißen, kristallinischen Pulvers erhalten, welches sich in ca. 640 Teilen kaltem und ca. 64 Teilen Wasser von 100⁰ löst.

Basisches Salz: $Hg(BrO_3)_2 \cdot HgO \cdot H_2O$ dem Chlorat analog. Spez. Gew. 5,82.

Mercurijodat, $Hg(JO_3)_2$, wird wie das Bromat oder durch Fällen eines dissoziierten $Hg^{\cdot\cdot}$-Salzes, Nitrat, Acetat, mit JO_3'-Ion dargestellt. Weißes, amorphes, fast unlösliches Pulver (Rammelsberg, l. c.).

Neutrales Mercuriperjodat ist nicht bekannt. Infolge der Schwerlöslichkeit des basischen Salzes scheidet sich beim Behandeln von Mercurioxyd mit wässriger Überjodsäure oder beim Versetzen von $Hg^{\cdot\cdot}$-Ion mit JO_4'-Ion sofort $Hg(JO_4)_2 \cdot 4HgO$ als tieforangegelbes Pulver aus (Rammelsberg, l. c., Lautsch[324])).

Mercurisalze der Schwefelsauerstoffsäuren. Mercurisulfit, $HgSO_3$, wird durch Fällen von Mercurinitrat mit einem Alkalisulfit als weißer schwerer Niederschlag erhalten (Péan de St. Gilles[325])). Das Salz ist sehr unbeständig und wandelt sich bisweilen plötzlich in das beständige Mercurosulfit unter Abscheidung von Metall um. In Alkalisulfiten löst sich die Verbindung unter Bildung von Salzen der Mercurisulfonsäure (s. d.). Das neutrale Mercurisulfit ist schwer rein zu erhalten und hält fast stets beigemengtes, durch Hydrolyse gebildetes

basisches Salz, $HgSO_3 \cdot HgO$. Dieses wird als weißer Niederschlag

gewonnen, wenn man mit Quecksilberoxyd gesättigte Mercurinitratlösung mittels Alkalisulfit fällt. Beim Kochen mit Wasser langsamer, auch im trockenen Zustande wandelt sich der Körper häufig unter zischendem Geräusch in das isomere Mercurosulfat um. Das Salz löst sich in Cyankalium- und Alkalisulfitlösungen (s. Mercurisulfoarsen).

Mercurisulfat, $HgSO_4$, wird durch Abdampfen des Metalls mit konzentrierter Schwefelsäure bis zur Trockne, ferner durch Einwirkung der Säure auf Mercurioxyd als weiße kristallinische Masse oder in Form weißer, sternförmig gruppierter Blättchen erhalten. Dieselben färben sich beim Erhitzen erst gelb, dann rot, bei stärkerem Rotglühen zersetzen sie sich vollständig.

Mit einem Molekül Wasser zusammengebracht, entsteht das Hydrat $HgSO_4 \cdot H_2O$. Eißfeldt[325a]), welches nach Hoitsema[325b]) farblose, harte, rhombische Säulen bildet. Größere Mengen Wassers zerlegen das neutrale Salz unter Bildung schwerlöslicher basischer Salze. Die von Hoitsema an Hand der Phasenregel ausgeführte Untersuchung des Systems HgO-SO_3-H_2O hat ergeben, daß als feste Phasen außer den beiden genannten $HgSO_4$ und $HgSO_4 \cdot H_2O$ noch folgende basische Salze auftreten:

$HgSO_4 \cdot 2HgO$ (Turbith, Turpethum minerale), welches auch durch Fällen einer Mercurinitratlösung durch SO_4''-Ion in der Hitze gewonnen wird. Nach Mailhe[326]) entsteht Turbith auch aus Quecksilberoxyd und Ferrisulfatlösung, es muß daher die durch Hydrolyse in der Sulfatlösung gebildete Schwefelsäure mindestens ebenso stark sein, wie diejenige, mit welcher der Turbith im Gleichgewichte steht, nämlich 0,0013[223]). Das Salz bildet ein lebhaft zitronengelbes Pulver (Astragonale Kristalle) vom spez. Gewicht 6,44 und färbt sich bei jedesmaligem Erhitzen rot. Es löst sich in ca. 2000 Teilen kalten und ca. 600 Teilen kochenden Wassers. Zwischen Turbith und neutralem Sulfat steht die von Hoitsema genauer untersuchte Verbindung:

$3HgO \cdot 2SO_3 \cdot 2H_2O$, welche farblose, harte, monokline Kristalle bildet. Die Löslichkeitskurven für die einzelnen Phasen s. bei Hoitsema.

Die Minimalkonzentration, mit welcher der Turbith im Gleichgewicht steht (s. S. 605), beträgt bei 25^0 0,0013, Äquiv., diejenige für das neutrale Sulfat 6,87 Äquiv. H_2SO_4 (Cox).

Mercurisalze der Sauerstoffsäuren des Stickstoffs und der Homologen. Für Mercurinitrat, den wichtigen Vertreter dieser Klasse von Salzen, gelten im wesentlichen die für die Mercurisalze der Halogensauerstoffsäuren gemachten allgemeinen Bemerkungen.

Mercurihyponitrit. Aus Mercurisalzen und Natriumhyponitrit erhielt Ray[326a]) die basischen Salze: $Hg(NO)_2 \cdot 3HgO \cdot 3H_2O$ und $Hg(NO)_2 \cdot 3HgO \cdot 5H_2O$ als gelatinöse leichte Niederschläge.

Ein anderes basisches Salz: $3Hg(NO)_2 \cdot 5HgO \cdot 5H_2O$ entsteht durch Reduktion des Mercurinitrits mit Cyankalium: $Hg(NO_2)_2 + 2KCN = Hg(NO)_2 + 2KCNO$; s. ferner Divers.[326b])

Mercurinitrit, $Hg(NO_2)_2$. Eine wässrige Lösung des Salzes wird erhalten, indem man eine Sublimatlösung mit der entsprechenden Menge reinen Silbernitrits behandelt. Die so erhaltene Lösung reagiert sauer, gibt alle Mercuriionenreaktionen, verhält sich demnach wie ein Mercurisauerstoffsalz. Läßt man die Lösung in einem Schwefelsäureexsikkator verdunsten, so bleiben äußerst zerfließliche und zersetzliche Kristallnadeln zurück, welche alle Reaktionen der salpetrigen Säure geben und offenbar das feste Mercurinitrit darstellen. Die sehr geringe Leitfähigkeit der Lösung:

v	Λ
32	6,7
64	9,1
128	13,5

(Λ = molek. Leitf. in rez. Ω, 25⁰) berechtigt wohl zu dem Schluß, daß die salpetrige Säure nicht zu den sehr starken Säuren gezählt werden darf (H. Ley und H. Kissel[327]). Das von Ray[327a]) isolierte Mercurinitrit (aus $HgCl_2$ und $AgNO_2$) stellt hellgelbe Nadeln dar, welche an der Luft allmählich zerfließen. Durch Wasser wird das feste Salz zersetzt; beim Erhitzen im Vakuum auf 100^0 erfolgt Zersetzung, wobei hauptsächlich Mercuronitrat und Stickoxyd entstehen. Nach Ray[328]) bildet sich Mercurinitrit auch aus dem Mercurosalze durch freiwilligen Zerfall in wässriger Lösung: $Hg_2(NO_2)_2 \rightleftarrows Hg(NO_2)_2 + Hg$, wobei ein Gleichgewicht zwischen Hg, $Hg_2^{\cdot\cdot}$ und $Hg^{\cdot\cdot}$ auftritt.

Ein basisches Mercurinitrit: $12HgO \cdot 5N_2O_3 \cdot 24H_2O$ sowie zwei basische Mercuro-Mercurinitrite:

$$9Hg_2O \cdot 4HgO \cdot 5N_2O_3 \cdot 8H_2O$$
$$Hg_2O \cdot 2HgO \cdot N_2O_3 \cdot 2H_2O$$

erhielt Ray als Zersetzungsprodukte einer wässrigen Lösung von Mercuri- und Mercuronitrit.

Mercurinitrat, $Hg(NO_3)_2$, mit $^1/_2$ oder $8H_2O$. Beim Behandeln des Metalls oder des Oxyds mit überschüssiger Salpetersäure und Stehenlassen der Lösung neben Kalk oder Vitriolöl kristallisiert das Salz $Hg(NO_3)_2\,{}^1/_2H_2O$ in Form großer wasserheller zerfließlicher Kristalle aus (Millon[329])). Bei -15^0 soll sich hingegen aus der Lösung das Salz $Hg(NO_3)_2 8H_2O$ ausscheiden (Regnault[330]), Ditten[333])). Letztere schmelzen bei gewöhnlicher Temperatur zur farblosen Flüssigkeit, aus der bald durch Hydrolyse gebildete basische Salze ausfallen.

Die Bildungswärme des Salzes aus dem Oxyd und Salpetersäure beträgt nur 64 K, womit die leichte Zersetzbarkeit des Salzes z. B. durch Wasser, im Einklange steht, eine Reaktion, die zur Bildung einer Reihe gut definierter basischer Salze führt. Die mit etwas Salpetersäure versetzte Lösung von Mercurinitrat ist imstande, eine Reihe schwer löslicher Metall-, z. B. Mercuro- und Silbersalze zu lösen, falls sich wenig dissoziierte $Hg^{\cdot\cdot}$-Salze zu bilden vermögen. Derartige Salze sind Hg_2Cl_2, Hg_2Br_2, Hg_2J_2; AgCl, AgBr, AgJ, AgCN, AgSCN etc. (s. S. 614).

Die durch das System $Hg(NO_3)_2 + HNO_3$ hervorgerufenen Gefrierpunktsdepressionen wurden von Morse[275]) bestimmt

norm. HNO_3 + $Hg(NO_3)_2$	Depression
0,00	3,700
0,262	4,499
1,000	6,800
$^1/_{10}$ norm. HNO_3 + $Hg(NO_3)_2$	
0,00	0,356
0,050	0,506
0,000	0,676.

Morse berechnet hieraus die $Hg^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration in einer Lösung von norm. Mercurinitrat in normaler Salpetersäure zu ca. 0,40; in der 0,1 norm.

$Hg(NO_3)_2$ in 0,1 HNO_3 ist die $Hg^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration ungefähr 0,04. Bei dieser Berechnung ist auf die vorhandene Komplexbildung zwischen HNO_3 und $Hg(NO_3)_2$ keine Rücksicht genommen.

Mercurinitrat wird durch viel Wasser, besonders beim Erwärmen, völlig in Säure und Base zerlegt. Hierbei entstehen eine Reihe von basischen Salzen als intermediäre Produkte:

$Hg(NO_3)_2 \cdot 2HgO \cdot H_2O$ aus dem vorigen Salze durch Behandeln mit kaltem Wasser bis zum Aufhören der sauren Reaktion erhalten. Weißes, kristallinisches Pulver, das sich beim Behandeln mit viel Wasser rosa färbt und schließlich bis zur Bildung von Oxyd zersetzt wird (Millon[329]).

$Hg(NO_3)_2 \cdot HgO \cdot H_2O$, vielleicht: $Hg<^{NO_3}_{OH}$ auch mit 2 und 3 Mol. Wasser bekannt (Millon, Kane[331]), Mitscherlich[332]), Ditten[333])).

Nach Cox[223]) sind bei 25° nur die beiden Phasen

$Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (nicht $Hg(NO_3)_2 \, ^1/_2 H_2O$) und

$3HgO \cdot N_2O_5 = Hg(NO_3)_2 \cdot 2HgO$

beständig, für ersteres Salz beträgt die charakteristische Minimalkonzentration an HNO_3 (s. S. 605) 18,72, für letzteres 0,159.

Mercuriorthophosphat, $Hg_3(PO_4)_2$, bildet sich durch Fällung von Mercurinitrat mittels einer Na_2HPO_4-Lösung als weißer kristallinischer Niederschlag, der sich etwas in heißem Wasser löst.

Mercuripyrophosphat, $Hg_2P_2O_7$, in analoger Weise erhalten, stellt ebenfalls einen weißen, schwerlöslichen Niederschlag dar.

Mercurihexametaphosphat, $Hg_3P_6O_{18}$, farbloses, durchsichtiges Glas (Lüdert[334])).

Basisches Mercuriarsenit, $2HgO \cdot As_2O_3$, gelblich weißes, durch Säuren und Basen zerlegbares Pulver (Reichard[334a])). Über andere Mercuriarsenite s. Stavenhagen.[335])

Mercuriorthoarsenat, $Hg_3(AsO_4)_2$, durch Fällen von $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ion mittels Na_2HAsO_4-Lösung dargestellt, bildet ein schweres, zitronengelbes Pulver, das sich in geringer Menge in heißem Wasser löst. Die Dissoziation der drei letztgenannten Salze ist wegen der geringeren Stärke der Säuren H_3PO_4 etc. sicher weit kleiner als die des Mercurinitrats. Aus diesem Grunde ist die Neigung der Phosphate und Arseniate zur Bildung basischer Salze auch eine weit geringere als beim Nitrat und Sulfat. Die Tendenz zur Bildung beständiger Komplexsalze ist bei allen Salzen dieser Klasse ebenfalls nur gering.

Mercuricarbonat ist im neutralen Zustande als $HgCO_3$ nicht bekannt. Auf Zusatz einer Mercurinitratlösung zu einer im Überschuß vorhandenen Lösung von K_2CO_3 bez. $KHCO_3$ entstehen die basischen Carbonate: $HgCO_3 \cdot 3HgO$ bez. $HgCO_3 \cdot 2HgO$ (?) als braune, beim Kochen mit Wasser sich leicht zersetzende Niederschläge (Millon[336])).

Komplex- und Doppelsalze der Mercurireihe.

Während, wie früher angegeben, die Zahl der Mercurodoppelsalze sehr klein ist, finden wir für diese Klasse von Verbindungen in der Mercurireihe ein weites Feld. Wie in anderen Fällen treffen wir alle möglichen Abstufungen von den mehr als Doppelsalze anzusprechenden Verbindungen, welche in der Lösung fast vollständig in die Komponenten gespalten sind, bis zu den eigentlichen Komplexsalzen mit unendlich geringer $Hg^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration. Die Neigung zur Komplexsalzbildung scheint im großen und ganzen mit der Elektroaffinität

des Anions Hand in Hand zu gehen, was bei den einzelnen Salzen zum Ausdruck kommen wird. Der Übersicht halber sind die Salze in derselben Weise wie früher nach Anionen geordnet.

1. Die Komplexsalze der Mercurihalogene, welche $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgJ_2 [und $Hg(CN)_2$ sowie $Hg(SCN)_2$] als Neutralteil enthalten, zeigen sehr mannigfaltige Zusammensetzung; die wichtigsten Typen der im festen Zustande isolierten Salze sind, nach Anionen geordnet, folgende:

$$N_1X_1,\ N_1X_2,\ N_2X_1,\ N_2X_2$$
$$N_3X_1,\ N_3X_2,\ N_3X_4,\ N_4X_2,$$

wo N den Neutralteil, X das Einzelion bedeuten.

Nach Untersuchungen von Strömholm[337]) existieren von gewissen organischen schwefelhaltigen Basen feste Salze, welche noch weit größere Mengen Neutralteil $HgCl_2$ enthalten, z. B. $(C_2H_5)_3SCl + 6HgCl_2$.

Bei Salzen anorganischer Basen, z. B. KCl, LiCl etc. scheint jedoch die Tendenz, derartige quecksilberreiche Doppelsalze zu bilden, sehr gering zu sein.

Formell können die eingangs erwähnten komplexen Salze $Me'(HgX_3)$ etc. von den Wasserstoffverbindungen $H(HgX_3)$ etc. abgeleitet werden, welche teilweise im festen Zustande isolierbar sind und zum Teil auch in der Lösung im komplexen Zustande existieren.

Es verdient noch besonders bemerkt zu werden, daß vom Mercurifluorid bis jetzt keine Komplexsalze beschrieben und vielleicht überhaupt auch nicht existenzfähig sind. Auch hierin würde sich das Fluorid den anderen Halogenverbindungen gegenüber gegensätzlich verhalten, was bei der Ähnlichkeit zwischen Quecksilber-Sauerstoff- und Quecksilber-Fluor-Affinität durchaus verständlich wäre.

Die am genauesten untersuchten festen Alkalikomplexsalze sind meist gut kristallisierte Stoffe, die sich in Wasser leicht lösen. Thermochemisch wurden die Verbindungen eingehend von Berthelot[345]) untersucht. Die Bildungswärme der Komplexsalze aus den festen Einzelsalzen wurden in bekannter Weise ermittelt aus den experimentell bestimmten Wärmetönungen beim Auflösen der Einzelsalze (HgX_2aq), (MeXaq), aus der Mischungswärme der Lösungen ($HgX_2 \cdot$aq, MeX$\cdot$aq) und der Lösungswärme des festen Komplexsalzes in Wasser ($HgCl_2 \cdot$MeX, aq). Einzelne Zahlen sind später aufgeführt, zu allgemeinen Ergebnissen haben diese Untersuchungen nicht geführt. Die meist beträchtliche positive Wärmetönung ($HgX_2 \cdot$aq, MeX$\cdot$aq) deutet auf die Existenz des Komplexsalzes in der Lösung hin, worauf jetzt näher einzugehen sein wird.

Konstitution der wässrigen Lösungen der Komplexsalze. In wässriger Lösung sind manche der zuerst genannten Salze, worauf schon rein chemische Beobachtungen hinweisen, teilweise in ihre Komponenten gespalten, z. B. $KHgCl_3 \rightleftarrows KCl + HgCl_2$, so daß eine teilweise Spaltung des Komplexions $(HgCl_3)'$ in das Einzelion Cl' und den Neutralteil $HgCl_2$ erfolgt ist.

Die Frage, welche der vorher formulierten Komplexionen in wässriger Lösung beständig und wieweit diese in die Bestandteile zerfallen sind, ist eingehend von Le Blanc und Noyes[338]), Richards und Archibald[159]), und besonders von Abegg und seinen Mitarbeitern Immerwahr, Jander[339]), Sherrill[340]) untersucht worden; in letzterer Arbeit ist auch die Methodik derartiger Aufgaben diskutiert worden.

Die Auflösung der Mercurihaloide in den Alkalihaloiden vollzieht sich nach folgender allgemeinen Gleichung:

$$mHgX_2 + nX' \rightleftarrows (HgX_2)_m(X')_n$$

für die das Massenwirkungsgesetz folgende Gleichung ergibt

$$K_1 = \frac{[(HgX_2)_m(X')_n]}{[HgX_2]^m[X']^n} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots (1)$$

K_1 ist die sog. Komplexkonstante, welche die Konzentration des komplexen Anions darstellt, falls die Konzentration des Neutralteils und des Einzelions gleich eins gesetzt wird.

Die Konzentrationen der in Gl. (1) genannten Ionen und Moleküle lassen sich nun teils durch Verteilungs- und Löslichkeitsbestimmungen, teils nach der Bodländerschen Methode[340a]) bestimmen. Für diese Methoden kommen außer den in (1) genannten noch folgende Gleichgewichte und Konstanten in Betracht:

$$Hg_2X_2 \rightleftarrows HgX_2 + Hg \qquad K = \frac{[HgX_2]}{[Hg_2X_2]} \quad \ldots \ldots (2)$$

$$HgX_2 \rightleftarrows Hg^{\cdot\cdot} + 2X' \qquad K_2 = \frac{[Hg^{\cdot\cdot}]\,[X']^2}{[HgX_2]} \quad \ldots \ldots (3)$$

$$Hg_2X_2 \rightleftarrows Hg_2^{\cdot\cdot} + 2X' \qquad K_3 = \frac{[Hg^{\cdot\cdot}]\,[X']^2}{[Hg_2X_2]} \quad \ldots \ldots (4)$$

a) Löslichkeitsbestimmung der Mercurohaloide in den Alkalihaloiden (Richards und Archibald[17])). In diesem Falle, wo Hg_2X_2 Bodenkörper ist, muß nach 2) auch $[HgX_2]$ konstant sein und nach Gleichung (1)

$$\frac{[(HgX_2)_m(X')_n]}{[X']^n} = K_4.$$

Ist a die Anfangskonzentration des Alkalihaloids und c diejenige des im Komplex gebundenen Mercurihaloids, so ist unter der Annahme, daß das gesamte gelöste Mercurihaloid sich im Komplex befindet und unter der Voraussetzung, daß das Alkalihaloid und Komplexsalz vollständig dissoziiert sind:

$$K_4 = \frac{\frac{c}{m}}{\left(a - \frac{n}{m}c\right)} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots (5)$$

b) Bodländers Methode durch Messung der EMK der Kette:

$$Hg \left| \begin{pmatrix} \text{Mercurihaloid} \\ + \text{Alkalihaloid} \end{pmatrix}_1 \right| \begin{pmatrix} \text{Mercurihaloid} \\ + \text{Alkalihaloid} \end{pmatrix}_2 \Bigg| Hg.$$

Bei den Chlorid-, Bromid- und Jodid-Komplexen ist diese Methode natürlich nur bei solchen Komplexkonzentrationen anwendbar, welche kleiner oder höchstens gleich der Löslichkeit des Mercurosalzes sind, daher erstreckt sich diese Methode nicht auf dasselbe Konzentrationsgebiet wie a). Denkt man sich das Komplexion aus den Ionen $Hg^{\cdot\cdot}$ und X' aufgebaut:

$$mHg^{\cdot\cdot} + (2m + n)X' \rightleftarrows (HgX_2)_m(X')_n, \text{ so ist:}$$

$$[Hg^{\cdot\cdot}]^m = \frac{1}{K_5} \cdot \frac{[(HgX_2)_m(X')_n]}{[X']^{2m+n}} \quad \ldots \ldots \ldots (6)$$

und für 2 Lösungen verschiedener Konzentration:

$$\frac{[Hg^{\cdot\cdot}]_1}{[Hg^{\cdot\cdot}]_2} = \left(\frac{[(HgX_2)_m(X')_n]_1\,[X']_2^{\,2m+n}}{[(HgX_2)_m(X')_n]_2\,[X']_1^{\,2m+n}}\right)^{1/m} = \left(\frac{c_1\left(a_2 - \frac{n}{m}c_2\right)^{2m+n}}{c_2\left(a_1 - \frac{n}{m}c_1\right)^{2m+n}}\right)^{1/m}.$$

Zur Bestimmung von m machen wir $a_1 = a_2$ und sorgen dafür, daß c_1 und c_2 gegen a sehr klein sind (quecksilberarme Lösungen), dann wird:

$$\frac{[Hg^{\cdot\cdot}]_1}{[Hg^{\cdot\cdot}]_2} = \left(\frac{c_1}{c_2}\right)^{1/m}.$$

Aus der Nernstschen Formel folgt schließlich:

$$m = \frac{0,0295}{E} \log \frac{c_1}{c_2} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (7)$$

wo E die EMK der unter den angegebenen Bedingungen gemessenen Mercuriionenkonzentrationskette ist. Aus der EMK einer anderen Kette, bei der die Konzentration der Einzelionen verschieden sind, läßt sich sodann n und damit die eindeutige Zusammensetzung des Komplexions ermitteln. Zur Prüfung der Formel wird aus den EMK-Messungen mit den Werten m und n die Konstante K_5 berechnet; hierzu wird mittels der Kette:

$$\text{Normalelektrode} \left| \begin{matrix} HgX_2(c) \\ X'\ (a) \end{matrix} \right| Hg$$

die $Hg^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration in der rechten Elektrode berechnet und dieser Wert und die aus c und a zu ermittelnde Konzentration des Komplex- und Einzelions in die Gleichung (6) eingesetzt. Sherrill setzt $[Hg_2^{\cdot\cdot}]$ in der Normalelektrode $6,3 \times 10^{-18}$ und berechnet daraus $[Hg^{\cdot\cdot}]_{NE} = 5,3 \times 10^{-20}$; benutzt man den von Ley und Heimbucher (s. S. 600) ermittelten kleineren Wert $[Hg_2^{\cdot\cdot}]_{NE} = 3,5 \times 10^{-20}$, so werden die K_5-Werte durchwegs etwas größer (vergl. die Rechnungen von Sherrill und Skowronski[341])).

Während beim Chlorid, Bromid, Jodid (und Rhodanid) die Konzentration des freien Neutralteils als verschwindend angenommen werden kann, ist dieses beim Cyanid für größere Konzentrationen nicht mehr zutreffend. Für den Fall der Sättigung an $Hg(CN)_2$ ist mit Hilfe der Mercuriionkonzentrationsketten lediglich n, nicht mehr m zu ermitteln (Sherrill, l. c.) und zwar mit Hilfe der Gleichung:

$$n = \frac{0,059}{E} \log \frac{a_2}{a_1}.$$

Die erhaltenen Resultate können ergänzt werden:

c) durch Gefrierpunktsmessungen, d. h. durch Messung der Änderungen der Gefrierpunkte der Alkalisalzlösungen, die durch Zusätze von Mercurihaloiden bewirkt werden,

d) und e) durch Löslichkeits- und Verteilungsmessungen.

Ist b die Konzentration des freien Mercurihaloids, welche durch Löslichkeits- oder Verteilungsversuche zu ermitteln ist und behalten a und c ihre frühere Bedeutung, so wird

$$K_1 = \frac{\frac{c}{m}}{b^m \left(a - \frac{n}{m} c\right)^n}.$$

Die Messungen der EMK obiger Konzentrationsketten können, falls Mercurosalz als Bodenkörper vorhanden ist, zur Berechnung des Löslichkeits-

produkts des Mercurohalogens dienen; ferner liefert der Wert $\left(\frac{K_1}{K_5}\right)^{\frac{1}{m}} = K_2$ angenähert die Dissoziationskonstante des Mercurihalogens im Sinne der Gleichung: $HgX_2 \rightleftarrows Hg^{\cdot\cdot} + 2X'$. Siehe hierzu Luther.[342])

Die Werte für K_1 und K_5 sind bei den einzelnen Salzen aufgeführt.

Für die gegenseitigen Beziehungen mehrerer existenzfähiger Komplexe lassen sich folgende allgemeinen Beziehungen aus dem Massenwirkungsgesetz ableiten (Sherrill):

$$[(HgX_2)_m(X')_n] = K_1 \cdot [HgX_2]^m[X']^n.$$

Für einen anderen Komplex, mit den Molekularfaktoren m' und n' wird:

$$[(HgX_2)_{m'}(X')_{n'}] = K'_1 \cdot [HgX_2]^{m'}[X']^{n'}.$$

Daraus folgt das Massenverhältnis der beiden Komplexe der verschiedenen Typen zu:

$$\frac{[(HgX_2)^m(X')^n]}{[(HgX_2)_{m'}(X')_{n'}]} = \frac{K_1}{K'_1} \cdot [HgX_2]^{m-m'}\,[X']^{n-n'}.$$

Diese Formel zeigt, daß für zwei verschiedene Komplexe, bei denen m gleich m' ist, die sich also z. B. wie die beiden Mercuricyanidkomplexe $Hg(CN)_4''$ und $Hg(CN)_3'$ zueinander verhalten, das Verhältnis des halogenreichern zum halogenärmern Komplex mit zunehmender Halogenionenkonzentration wächst, dagegen von der Konzentration des Mercurihaloids unabhängig ist.

Ist anderseits n gleich n', so wird das Verhältnis der beiden Komplexe von der Halogenkonzentration unabhängig, und es wird durch wachsenden Mercurihaloidzusatz der quecksilberreichere Komplex begünstigt.

Die Messungen der EMK haben erwiesen, daß bei geringen HgX_2-Konzentrationen sowohl die drei Mercurihalogene als auch Cyanid und Rhodanid Komplexionen vom Typus $(HgX_4)''$ bilden, bei denen also $m = 1$ und $n = 2$ ist; selbst bei höheren Konzentrationen des Alkalisalzes, das zufolge den letztgenannten Gleichungen die Bildung halogenreicherer Typen begünstigt, tritt kein anderes Komplexsalz auf. $n = 2$ scheint die Maximalzahl der Halogenionen darzustellen, die sich mit 1 Mol HgX_2 (Neutralteil $m = 1$) vereinigen können.

Für Komplexe, die die gleiche Zahl von Einzelionen ($n = 2$) enthalten, müssen ebenfalls mit steigendem Gehalt an HgX_2 die Chancen zur Bildung quecksilberreicherer Typen zunehmen. Die Beobachtung ergab, daß in diesem Falle Komplexionen von der Form $(HgX_2)_mX_2$ auftreten und zwar ist beim Chlorid m mindestens 3, beim Bromid m mindestens 2. Beim Cyanid ist die Tendenz zur Komplexsalzbildung besonders groß, so daß sich hier die Komplexe so gut wie quantitativ bilden und zwar anscheinend ausschließlich die beiden Komplexe $m = 1$, $n = 2$ und $m = 1$, $n = 1$.

Beim Jodid liegen die Verhältnisse insofern anders als beim Chlorid und Bromid, da hier noch der Komplex $m = 2$, $n = 3$ in die Erscheinung tritt.

a) **Verbindungen des Mercurichlorids.** Die Löslichkeit des Sublimats in Wasser wird durch Gegenwart von Salzsäure bedeutend erhöht, ein Umstand, der sich nur durch Bildung komplexer Säuren erklären läßt. Nach Ditte[343]) sind die Löslichkeitsverhältnisse in Molen pro Liter ausgedrückt, folgende:

Temperatur = 16°.

Konzentration HCl a	Löslichkeitserhöhung b	$\frac{a}{c} = \alpha$
1,57	1,52	1,0
2,09	2,83	1,0
4,03	4,34	1,0
6,44	5,11	1,3
9,51	5,06	1,7
16,0	6,37	2,0
22,0	6,90	3,3

Die Tatsache, daß das Verhältnis $\frac{a}{c}$ von 1 bis 3 steigt, deutet auf komplizierte Verhältnisse, wahrscheinlich auf Bildung von Anionen $(HgCl_2)_x(Cl')_{3x}$ hin. Durch Bestimmung von Gefrierpunktsdepressionen einerseits der getrennten Lösungen von $HgCl_2$ und HCl andererseits der Gemische beider konnten Le Blanc und Noyes[338]) auf anderem Wege die Existenz solcher Komplexsäuren nachweisen. Wie genannte Autoren durch Verseifungsversuche mit Methylacetat ermittelten, sind die Komplexsäuren wie $H(HgCl_3)$, $H_2(HgCl_4)$ usw. von gleicher Stärke wie die Salzsäure; ein spezieller Fall eines von Abegg-Bodländer hervorgehobenen Satzes, daß eine Säure durch Addition eines Neutralteils keine Schwächung ihrer Säurefunktion erfahren kann.

Die Bildung dieser komplexen Säuren erfolgt unter beträchtlicher Wärmeentwicklung (Berthelot[344])). Die festen Verbindungen verlieren an der Luft allmählich Salzsäure.

Nach Ditte existieren folgende Verbindungen, welche durch Sättigen einer Lösung von $HgCl_2$ in HCl mit HCl-Gas bei verschiedenen Temperaturen entstehen; je niedriger letztere, desto salzsäurereicher werden die Verbindungen:

$H_2HgCl_4 \cdot 7H_2O$, nur bei niedriger Temperatur unter —5° existenzfähige Kristalle.

Ferner:

$3HgCl_2\ 4HCl\ 14H_2O$
$2HgCl_2 \cdot HCl \cdot 6H_2O$
$4HgCl_2 \cdot 2HCl \cdot 9H_2O$
$3HgCl_2 \cdot HCl \cdot 5H_2O$

Während Sublimatlösungen bekanntlich deutlich sauer reagieren, zeigen die jetzt anzureihenden Alkalikomplexsalze des Sublimats neutrale Reaktion s. S. 621.

$KHgCl_3 \cdot H_2O$, sternförmig gruppierte Nadeln und Säulen, leichtlöslich in Wasser. Die Bildungswärme für das feste Salz KCl, $HgCl_2$ aus den Komponenten beträgt 24 K, die Lösungswärme — 95 K; die entsprechenden Zahlen für KCl, $HgCl_2$, H_2O sind 42 K und — 113 K (Berthelot[345])).

$K_2HgCl_4 \cdot H_2O$, farblose, rhombische Kristalle, leicht löslich in Wasser. Bildungswärme für $HgCl_2$, 2KCl : 38K, $HgCl_2$, 2KCl, H_2O : 54K, Lösungswärmen: — 150 bezw. — 167 K (Berthelot[345])).

$KHg_2Cl_5 \cdot 2H_2O$, rhombische Säulen.

$NaHgCl_3 \cdot 1,5H_2O$, sechsseitige luftbeständige Nadeln, löslich in 0,33 Tln. H_2O, leicht löslich in Alkohol.

Na_2HgCl_4, seideglänzende Nadeln, sehr leichtlöslich in Wasser.

Li_2HgCl_6, lange, mikroskopische Nadeln (Harth).

Kompliziertere Verhältnisse liegen bei den Ammoniumsalzen vor. Es sind folgende Salze beschrieben:

NH_4HgCl_3 (Kane[346]), auch mit 1 Mol Wasser kristallisierend,

$(NH_4)_2HgCl_4 \cdot H_2O$, wasserhelle, lange, rhombische Säulen, isomorph mit dem entsprechenden Kaliumsalz,

$2NH_4Cl \cdot 3HgCl_2 \cdot 4H_2O$,

$2NH_4Cl \cdot 9HgCl_2$.

Von Bonsdorff[347]) sowie von Harth[348]) sind ferner eine Reihe von Doppelsalzen des Sublimats mit $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, $MgCl_2$, $ZnCl_2$ und $CuCl_2$ beschrieben, s. die Zusammenstellung im Dammer II[2].

Von anderen Komplex- oder Doppelsalzen, bei denen das Einzelion nicht Cl' ist, sei erwähnt:

$2HgCl_2 \cdot NH_4NO_3$ (Kosmann[349])). Ferner sei an die besonders von Jaeger und Krüß[350]) eingehend untersuchten, meist gut kristallisierten Doppelsalze des Sublimats mit Chromaten erinnert, z. B.

$2HgCl_2 \cdot K_2CrO_4$, gelbe rhombische Tafeln.

$HgCl_2 \cdot K_2Cr_2O_7$, rotgelbe rhombische Kristalle.

In wässriger Lösung scheint der Grad der Komplexität dieser und anderer Mercurichlorid-Chromate (s. Jaeger und Krüß sowie Wyrouboff[351])) sehr gering zu sein.

Die Wärmetönungen, welche bei der Mischung der Lösungen von $HgCl_2$ und anderen Chloriden (besonders zweiwertiger Metalle) auftreten, sind von Varet[352]) gemessen (vergl. Berthelot[345])).

Über die Konstitution der Komplexionen in der wässrigen Lösung gilt das S. 640 Gesagte. Aus der Tatsache, daß die Löslichkeit des Mercurichlorids bis zu ziemlich hohen Cl'-Ionenkonzentrationen dem Quadrate der letzteren proportional ist, folgerten Richards und Archibald[17]) die Zusammensetzung $HgCl_2(Cl')_2$ für das Komplexion. Für die Komplexkonstante K_5 berechnet Sherrill den Wert 9×10^{15}.

Die Löslichkeit des Sublimats in verdünnter KCl-Lösung ist von Jander bei 25^0 bestimmt.

Konz. KCl	Löslichkeit	L-Erhöhung	$\frac{a}{c} = \alpha$
0,00	0,263	0,00	
0,1	0,381	0,118	0,85
0,25	0,542	0,270	0,90

Da $\frac{a}{c} = \frac{n}{m}$ nahe bei 1 liegt, ist wahrscheinlich ein Komplex vom Typus $HgCl_xCl'_x$ in überwiegender Menge vorhanden; daß α unter 1 liegt, deutet auf die Anwesenheit einer kleinen Menge eines quecksilberreicheren Anions hin.

Eine teilweise Bestätigung dieser Folgerungen erbringt die Arbeit von Le Blanc und Noyes über die Änderung des Gefrierpunktes von HCl- resp. NaCl-Lösungen durch Zusatz von $HgCl_2$.

Das Resultat der von Sherrill ausgeführten Verteilungsversuche:

$$H_2O \longleftarrow HgCl_2(+ KCl) \longrightarrow C_6H_6$$

ist in folgender Tabelle enthalten.

Nr.	Konzentration KCl a	Konzentration $HgCl_2$ als freier Neutralteil b	Konzentration $HgCl_2$ im Komplex c
1	0,6	0,1842	0,486
2	0,5	0,0850	0,257
3	0,333	0,0478	0,125
4	0,25	0,121	0,143
5	0,25	0,0765	0,117
6	0,25	0,0483	0,084
7	0,25	0,0197	0,0468
8	0,125	0,2209	0,0883
9	0,125	0,1035	0,049
10	0,125	0,0476	0,0289
11	0,125	0,0224	0,0160

$$\text{Verteilungskoeffizient} = \frac{\text{Löslichkeit in } H_2O}{\text{Löslichkeit in } C_6H_6} = \frac{0,263}{0,0197} = 13,4.$$

Aus Versuch 7 und 11 wird für $K_1 = \frac{c}{b(a-2c)^2} = \frac{[HgCl_4'']}{[HgCl_2]\,[Cl']^2}$ der Wert 90 berechnet.

b) **Verbindungen des Mercuribromids.** Die Vereinigung von Quecksilberbromid und Bromwasserstoff erfolgt ebenfalls unter starker Wärmeentwicklung. Bei der Einwirkung von 1 Äquiv. festem $HgBr_2$ auf 2 Äquiv. HBr werden 30 K, von 1 Äquiv. gelöstem $HgBr_2$ auf 2 Äquiv. HBr: 34 K frei.[344]) Die Löslichkeit des $HgBr_2$ wird durch die Gegenwart der Säure ebenfalls stark erhöht, alles Erscheinungen, welche die Bildung komplexer Verbindungen bekunden. Wässrige Bromwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1,18 nimmt bei 40^0 auf 1 Mol HBr 1 Mol $HgBr_2$ auf und bildet eine dicke Flüssigkeit.

Von Salzen der nicht isolierbaren Mercuribromidbromwasserstoffsäuren, welch letztere sich gegenüber den entsprechenden Chlorverbindungen höchstwahrscheinlich durch noch größere Komplexität auszeichnen, seien folgende genannt:

$KHgBr_3$, gelbe Oktaeder. Spezifisches Gewicht 4,42 bis 25^0. Bildungswärme des festen Salzes aus den Komponenten: 31 K, Lösungswärme —8,9 K (Berthelot).

K_2HgBr_4, luftbeständige Säulen. Das Salz bildet sich auch bei der Einwirkung von HgO auf KBr (Bugarszky.) Bildungswärme aus den Komponenten: 12,3 (Berthelot). Nach letzterem existieren auch noch KBr-reichere Komplexsalze. Andere Salze mit (Ca, Ba, Sr, Mg, Zn)Br_2 siehe bei Bonsdorff (l. c.). Einzelheiten s. Dammer II[2].

In Lösungen des Mercuribromids in Alkalibromiden existiert, geringe $HgBr_2$-Konzentration vorausgesetzt, der Komplex $HgBr_4''$, wie aus folgenden Messungen der EMK geschlossen wurde. Aus der Kette:

$$Hg \left| \begin{matrix} 2\,n\,KBr \\ 0,00353\ HgBr_2 \end{matrix} \right| \begin{matrix} 2\,n\,KBr \\ 0,001765\ HgBr_2 \end{matrix} \left| Hg = 0,0085 \text{ Volt} \right.$$

berechnet sich $m = 1{,}04$ (d. h. 1) und n ergibt sich auf Grund der in folgender Tabelle enthaltenen Messungen als ungefähr 2; daraus wurde als Mittelwert für $K_5 = 4{,}3 \times 10^{21}$ berechnet.

	Konzentration KBr	$HgBr_2$	EMK gegen N. E.	Gefund. E. K.		EMK berechnet für $HgBr_2(Br')_2$	Konzentr. $Hg^{\cdot\cdot}$	$K_5 = \frac{[HgBr_2 \cdot (Br')_2]}{[Hg^{\cdot\cdot}][Br']^4}$
1	1,0	0,00805	0,129	0,0575	gegen 10	0,0560	$1{,}9 \cdot 10^{-23}$	$3{,}8 \cdot 10^{21}$
2	1,0	0,00706	0,132	0,0545	gegen 10	0,054	$1{,}5 \cdot 10^{-27}$	4,1 „
3	1,0	0,00353	0,1415	0,0450	gegen 10	0,045	$0{,}7 \cdot 10^{-23}$	4,3 „
4	1,0	0,001765	0,150	0,0365	gegen 10	0,036	$0{,}37 \cdot 10^{-23}$	4,1 „
5	2,0	0,000883	0,1585	0,028	gegen 10	0,027	$1{,}9 \cdot 10^{-24}$	3,8 „
6	2,0	0,0283	0,150	0,018	gegen 2	0,0185	$0{,}37 \cdot 10^{-23}$	4,3 „
7	2,0	0,0141	0,161	0,029	gegen 2	0,0305	$1{,}5 \cdot 10^{-24}$	5,0 „
8	2,0	0,00706	0,1695	0,0375	gegen 2	0,0365	$0{,}8 \cdot 10^{-24}$	4,5 „
9	2,0	0,00353	0,178	0,046	gegen 2	0,0450	$0{,}4 \cdot 10^{-24}$	4,3 „
10	2,0	0,001765	0,1865	0,0545	gegen 2	0,054	$2{,}1 \cdot 10^{-25}$	4,3 „
							Mittel	$4{,}3 \cdot 10^{21}$

Die Löslichkeit des Quecksilberbromürs in Kaliumbromid ist von Jander gemessen; die Resultate sind befriedigend mit der Annahme vereinbar, daß K_2HgBr_4 in der Lösung vorhanden ist.

a Konz. des KBr	c Konz. des $HgBr_2$	$K_4 = \frac{c}{(a-2c)^2}$
1,0	0,00805	0,083
1,5	0,0136	0,082
2,0	0,0343	0,092
3,0	0,0783	0,096

Gefrierpunktsmessungen:

Konz. KBr.	Konz. $HgBr_2$	Gefrierpkt.	Erhöhung	$\frac{\text{Erhöhung}}{1{,}85}$ = Mol
0,5	0,00	—1,78	—	—
0,5	0,101	—1,551	0,219	0,123
0,5	0,202	—1,358	0,193	0,104
0,5	0,303	—1,251	0,125	0,057
0,25	0,00	—0,945	—	—
0,25	0,0505	—0,823	0,122	0,066
0,25	0,101	—0,735	0,088	0,0475
0,25	0,1515	—0,720	0,015	0,008
0,25	gesättigt	—0,730	—0,010	—0,005

Die anfänglichen Erhöhungen des Gefrierpunktes lassen sich am einfachsten durch die Bildung des Komplexes $HgBr_2(Br')_2$ erklären. Das Konstantwerden des Gefrierpunktes bei weiterem Eintragen von $HgBr_2$ wird durch die Bildung eines neuen Komplexes $(HgBr_2)_x(Br')_2$ verursacht, indem sich $HgBr_2$ an das schon vorhandene Ion $HgBr_2(Br')_2$ addiert. Die Löslichkeitsversuche (s. u.) deuten darauf hin, daß $x = 2$ ist.

Verteilungsversuche $H_2O \longleftarrow HgBr_2(+KBr) \longrightarrow C_6H_6$.

Versuch Nr.	Konzentration KBr a	Konzentration $HgBr_2$ als freier Neutralteil b	Konzentration $HgBr_2$ im Komplex c
1	0,5	0,00862	0,2985
2	0,5	0,00365	0,2582
3	0,5	0,001237	0,2107
4	0,5	0,000366	0,1592
5	0,25	0,00684	0,1401
6	0,25	0,003714	0,1225
7	0,25	0,001632	0,1021
8	0,10	0,00343	0,0447
9	0,10	0,00197	0,0377
10	0,05	0,01281	0,0344
11	0,05	0,01045	0,0316
12	0,05	0,00825	0,03024
13	0,05	0,003225	0,02253
14	0,05	0,002454	0,01945
15	0,05	0,00175	0,01621

Teilungskoeffizient $= \frac{C_{H_2O}}{C_{C_6H_6}} = 0{,}089$.

Aus Versuch 3, 4, 7, 9, 15 berechnet Sherrill den Mittelwert

$$K_1 = \frac{c}{b(a-2c)^2} = 2{,}8 \times 10^4$$

(K_1 schwankt sehr stark: ein Beweis, daß bei wachsender $HgBr_2$-Konzentration noch andere Komplexe außer $(HgBr_4)''$ entstehen; bei der größten Konzentration wird sogar $2c > a$).

Löslichkeitsversuche (Jander).

a Konz. KBr	c Löslichkeitserhöhung	$\alpha = \frac{a}{c}$
0,05	0,0378	1,3
0,1	0,0710	1,4
0,5	0,342	1,45
0,866	0,594	1,55
2,0	1,39	1,45
3,0	2,079	1,45
4,0	2,322	1,7

Da α kleiner als 2 ist, muß es auch $\frac{n}{m}$ sein, d. h. es müssen ein oder mehrere quecksilberreichere Komplexe in der Lösung vorhanden sein.

Mit Rücksicht auf die Gefrierpunktsversuche ist die Annahme eines Komplexes $(HgBr)_2(Br)_2$ am wahrscheinlichsten.

c) **Verbindungen des Mercurijodids.** Bei der Lösung von festem Mercurijodid in 4 Mol Jodwasserstoffsäure werden bei 10°:56 K, in 8 Mol HJ:58 K entwickelt (Berthelot[344]). Die Isolierung der festen kom-

plexen Säure ist wie beim Bromid wegen der großen Löslichkeit mit Schwierigkeiten verbunden.

$KHgJ_3 \cdot 1,5\ H_2O$, lange, gelbe Säulen (Boullay[353])). Spez. Gew. 4,25. Bildungswärme für $HgJ_2 \cdot KJ$: 21 K, für $HgI_2 \cdot KJ \cdot H_2O$: 23 K (Berthelot).

K_2HgJ_4, gelbliche Masse (Boullay). Nach Thomsen ist die Wärmetönung: $HgJ_{2\,(fest)} + 2KJ\,aq = K_2HgJ_4\,aq + 34,5\,K$; das feste Salz löst sich unter Entwicklung von -98 K. Bei der Vereinigung von $HgJ_{2\,fest}$ und KJ_{fest} zu der festen Komplexverbivdung werden ca. 30 K frei.

Die Lösungen des Kaliumquecksilberjodids werden durch OH-Ionen nicht gefällt. Eine Lösung von HgJ_2 in KJ und überschüssiger Kalilauge dient als sogen. Neßlersches Reagens als empfindlichste Probe auf Ammoniak.

Konzentrierte Lösungen des Kalium- und Bariumquecksilberjodids vom spez. Gew. 1,72 resp. 1,79 besitzen einen hohen Brechungskoeffizienten, $n_D = 1,72$ resp. 1,79 und werden deshalb für bestimmte refraktometrische Zwecke angewendet.

Für das Natriumsalz $NaHgJ_3$ (Bonsdorff[354])) gilt ganz ähnliches.

NH_4HgJ_3, luftbeständige, gelbe Nadeln (Boullay[353])). Durch viel Wasser findet wie bei dem Salze $KHgJ_3$ teilweise Spaltung statt, indem HgJ_2 ausfällt und ein anderes Salz, K_2 resp. $(NH_4)_2HgJ_4$ in Lösung geht; der dabei auftretende Gleichgewichtszustand wurde u. a. von François[355]) untersucht.

Über die Salze des HgJ_2 mit (Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd) J_2 s. Boullay (l. c.), Berthemot[356])

$Hg_2(Hg_2J_6) = Hg_2J_2 \cdot 2HgJ_2$ (Boullay) gelbes Pulver, das beim Erhitzen rot wird.

Von Interesse sind noch die Cupro- und Silbersalze der Mercurijodidjodwasserstoffsäure:

Ag_2HgJ_4, das wie das folgende Salz durch Zusammenreiben der mit etwas Alkohol befeuchteten Komponenten erhalten werden kann. Beim Erwärmen wird das gelbe Salz rot.

$Cu_2(HgJ_4)$ entsteht beim Fällen einer Lösung von K_2HgJ_4 mit $CuSO_4$ und SO_2 als roter Niederschlag, der sich beim Erhitzen auf 70° schokoladebraun färbt (Meusel[357])).

Über die beim Erwärmen der letzten beiden Salze vor sich gehenden Umwandlungserscheinungen, welche von der Farbenänderung begleitet sind, und wahrscheinlich in einer Spaltung der Komplexsalze in die Komponenten besteht, s. Bellati und Romanese[358]), Ostwald[359]), Baur[360]).

Mit Mercurisulfat bildet Quecksilberjodid das Salz: $HgSO_4 \cdot HgJ_2$, welches durch Wasser in die Komponenten gespalten wird (Souville[361]), Riegel[362])).

Schließlich vermag sich das Jodid noch mit dem Nitrat zu vereinigen:

$Hg(NO_3)_2 \cdot HgJ_2 = 2Hg <^{J}_{NO_3}$ weiße, perlmutterglänzende Schuppen und Blättchen, die durch Wasser zerlegt werden (Preuß[363]), Kraut[364])).

Die Lösungen des Quecksilberjodids in Mercurinitrat enthalten nach Morse[275]) das Kation $HgJ^{\cdot}$.

In den Lösungen des Quecksilberjodids in Alkalijodidlösungen ist bei geringen HgJ_2-Konzentrationen der Komplex $(HgJ_4)''$ vorhanden. Aus der EMK der Kette:

$$Hg \left| \begin{matrix} 1\ nKJ \\ 0{,}00454\ HgJ_2 \end{matrix} \right| \begin{matrix} 1\ nKJ \\ 0{,}00227\ HgJ_2 \end{matrix} \left| Hg = 0{,}0085 \text{ Volt} \right.$$

berechnet sich nämlich m = 1,04 (d. h. = 1), s. S. 639, ferner wurde mit Hilfe der folgenden Tabelle n zu ungefähr 2 und die Komplexkonstante K_5 zu 2×10^{30} ermittelt. Die Potentiale der an Hg_2J_2 nahezu gesättigten Ketten erwiesen sich als auffällig inkonstant.

	a Konzentr. KJ	c Konzentr. HgJ_2	EMK gegen N. E.	EMK gegen 1	EMK ber. für $HgJ_2 \cdot (J')_2$	Konzentr. $Hg^{\cdot\cdot}$	$K_5 = \frac{[HgJ_2 \cdot (J')_2]}{[Hg^{\cdot\cdot}][J']^4}$
1.	0,50	0,0891	0,2995	0,00	0,00	$3{,}7 \cdot 10^{-30}$	$2{,}2 \cdot 10^{30}$
2.	0,125	0,0223	0,2465	0,053	0,054	$2{,}4 \cdot 10^{-28}$	2,2 „
3.	0,250	0,0445	0,272	0,0275	0,027	$3{,}2 \cdot 10^{-29}$	2,1 „
4.	0,99	0,288	0,300	0,0005	0,002	$0{,}53 \cdot 10^{-29}$	1,8 „
5.	1,00	0,145	0,3335	0,034	0,034	$2{,}7 \cdot 10^{-31}$	2,1 „
6.	1,00	0,0726	0,3515	0,052	0,0525	$0{,}66 \cdot 10^{-31}$	2,1 „
7.	1,00	0,0363	0,3635	0,064	0,0655	$2{,}6 \cdot 10^{-32}$	1,9 „
8.	1,00	0,01815	0,3740	0,0745	0,0760	$1{,}1 \cdot 10^{-32}$	1,9 „
9.	1,00	0,009075	0,3825	0,0830	0,0865	$0{,}55 \cdot 10^{-32}$	1,8 „
10.	1,00	0,004538	0,391	0,0915	0,095	$3{,}0 \cdot 10^{-33}$	1,6 „
11.	1,00	0,00227	0,3995	0,100	0,101	$1{,}5 \cdot 10^{-32}$	1,6 „
12.	0,50	0,0445	0,3195	0,020	0,0210	$0{,}8 \cdot 10^{-30}$	1,9 „
13.	0,50	0,0223	0,3325	0,033	0,034	$2{,}8 \cdot 10^{-31}$	1,9 „
14.	0,50	0,0111	0,3420	0,042	0,0435	$1{,}4 \cdot 10^{-31}$	1,6 „
15.	0,04	0,0025	0,230	0,069	0,068	$0{,}84 \cdot 10^{-27}$	2,0 „
16.	0,1	0,0118	0,252	0,047	9,048	$1{,}5 \cdot 10^{-28}$	2,2 „
17.	0,5	0,125	0,273	0,026	0,017	$3{,}0 \cdot 10^{-29}$	1,1 „
18.	1,0	0,305	0,294	0,0055	0,0058	$0{,}53 \cdot 10^{-29}$	2,4 „

Löslichkeit des Mercurojodids in KJ-Lösungen. Aus den von Abegg und Haber[340]) gemessenen Löslichkeiten lassen sich nach Sherrill unter der Annahme von HgJ_4'' folgende Konstanten K_4 berechnen

Konz. KJ a	Löslichkeit von Hg_2J_2 c	als HgJ_2 c'	$K_4 = \frac{c}{(a - 2c)^2}$
0,04	0,00196	0,0025	1,5
0,10	0,0093	0,0118	1,45
0,50	0,118	0,125	1,69
[1,0	0,213	0,305	0,65]

Die Konstante ist wenig zuverlässig, da Hg_2J_2 bei Gegenwart konzentrierter Jodkaliumlösungen unter Eintritt basischer Reaktion noch andere Veränderungen erleidet, worauf auch die EMK-Messungen hinweisen.

Verteilungsversuche: $H_2O \longleftarrow HgJ_2(+KJ) \longrightarrow C_6H_6$.

Konzentration KJ = a	Konzentration HgJ_2 in C_6H_6 = b = 38 . Konzentr. in H_2O	Konzentration HgJ_2 = c in KJ-Lösung
1,0	0,0006078	0,4341
1,0	0,0001321	0,3070
0,2	0,0003425	0,0545
0,2	0,0002423	0,04882
0,2	0,0001806	0,04073
0,1	0,00319	0,0435
0,1	0,0008986	0,0316
0,0978	0,0005637	0,0259
0,0799	0,001938	0,02969
0,0730	0,002819	0,02955
0,0502	0,001779	0,01675

Verteilungskoeffizient: $\frac{C_{C_6H_6}}{C_{HO_2}} = 38$.

Die Konstanz von $K_1 = \frac{c \cdot 38}{b\,(a - 2c)^2}$ für $HgJ_2(J')_2$ ist wenig befriedigend, was auf die Bildung noch anderer Komplexe hinweist. Für die an Mercurijodid sehr verdünnten Lösungen berechnet sich K_1 zu etwa 7×10^5.

Löslichkeitsversuche (Jander):

a Konz. KJ	c Löslichkeit HgJ_2	$\alpha = \frac{a}{c}$
0,03125	0,0141	2,20
0,1	0,0492	2,03
0,25	0,131	1,90
0,50	0,2665	1,87
1,0	0,549	1,82

In den an HgJ_2 reichen Lösungen hat sich ein Komplex gebildet, für welchen $\frac{n}{m}$ kleiner als 2 sein muß.

Gefrierpunktsmessungen:

Konz. KJ	Konz. HgJ_2	Gefrierpunkt	Erhöhung	$\frac{\text{Erhöhung}}{1,85}$ = Mol
0,736		— 2,042		
0,736	0,40	— 1,438	0,604	0,327
0,511		— 1,779		
0,511	0,27	— 1,306	0,473	0,256
0,237		— 1,148		
0,237	0,177	— 0,835	0,313	0,169

Die Lösungen waren an HgJ_2 gesättigt; bei Zusatz von HgJ_2 findet eine Erhöhung des Gefrierpunktes statt (vergl. Kolumne 2 und 5) und zwar wird

für jedes hinzukommende Mol HgJ_2 die Gesamtzahl der Moleküle um eines vermindert, was auf die Bildung eines Komplexes der allgemeinen Formel $(HgJ_2)_x(J')_{x+1}$ deutet. Mit Hilfe der Methode von Bredig und Walton[365]), nach der die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds der Jodionenkonzentration proportional ist, wurde die nähere Zusammensetzung des Komplexes zu $(HgJ_2)_2(J')_3$ ermittelt, wie die folgende Tabelle zeigt. Hier bedeutet K die Zerfallskonstante des Wasserstoffsuperoxyds, aus der die Konzentration des freien und gebundenen Jods berechnet wurde. Das Verhältnis $\alpha = \frac{n}{m}$ nähert sich bei den quecksilberreicheren Lösungen dem Werte 1,5, was auf den obigen Komplex schließen läßt.

Konzentration KJ	Konzentration HgJ_2	K	Konzentration J'[1])	$KJ - J' = J'$ gebunden	$\frac{KJ - J'}{HgJ_2} = \alpha$
0,03125	0,00	0,04145	0,03125	0,00	
„	0,00205	0,03639	0,0274	0,0039	1,9
„	0,00397	0,03241	0,0244	0,0069	1,74
„	0,00547	0,0286	0,0215	0,0097	1,77
„	0,00798	0,02326	0,0176	0,0136	1,70
„	0,01017	0,01856	0,01395	0,0173	1,70
„	0,01078	0,01775	0,0134	0,0178	1,65
„	0,01161	0,01665	0,01255	0,0187	1,61
„	0,01315	0,01453	0,01094	0,0203	1,54

Versuche, die mit an HgJ_2 gesättigten Lösungen angestellt wurden, erbrachten noch weitere Bestätigungen für diese Annahme.

d) **Komplexsalze des Mercuricyanids.** Der geringen Stärke des Cyan- und Quecksilberions entspricht die große Neigung des Mercuricyanids zur Komplexsalzbildung, deren Produkte besonders thermochemisch durchforscht worden sind. Wir unterscheiden:

1. Salze, die durch Vereinigung von $Hg(CN)_2$ mit anderen Cyaniden entstanden sind (Doppelcyanide);

2. Salze, welche durch Addition von anderen Ionen als CN, z. B. Halogene, $NO_3S_2O_3$ etc., an den Neutralteil $Hg(CN)_2$ gebildet worden sind (Chlorocyanide etc., gemischt anionische Komplexe.

Die festen Komplexsalze der ersten Gruppe, welche Kalium, Natrium, die Erdalkalimetalle und Magnesium enthalten, lassen sich fast durchwegs auf folgende Typen beziehen: $[Hg(CN)_4]R_2$, $[Hg_2(CN)_6]R_2$, $[Hg_3(CN)_{10}]R_4$.

$K_2Hg(CN)_4$, luftbeständige, durchscheinende, reguläre Oktaeder, spez. Gew. 2,447 bei 21,3⁰ (Clarke[366]), Rammelsberg[367])). Die äquivalente elektrische Leitfähigkeit hat Walden[368]) bestimmt

v	32	64	128	256	512	1024	
Λ	120,2	125,4	127,9	133,0	136,6	143,3	(25⁰)

$\Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = 23,1.$

$Na_2Hg_2(CN)_6$, weiße Kristalle.

Leitfähigkeit (Großmann und v. d. Forst[369]))

v	32	64	128	256	512	1024	
Λ	87,5	90,3	95,9	98,1	102,1	107,3	(25°)

$\Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = 19,75$.

Gefrierpunktserniedrigung

gr pro Liter:	20,529	10,264	5,132
Erniedrigung:	0,243	0,121	0,062

$Ca[Hg_2(CN)_6] \cdot 8H_2O$, nadelförmige, farblose Kristalle (Jackson[369a]), Großmann und v. d. Forst[369])).

$Ca_2[Hg_3(CN)_{10}] \cdot 6H_2O$, vierseitige Blättchen.

$Sr[Hg(CN)_4] \cdot 5H_2O$ und

$Ba[Hg(CN)_4] \cdot 3H_2O$ (Großmann und v. d. Forst) bilden farblose prismatische Nadeln und sind stark hygroskopisch.

$Mg_2[Hg_3(CN)_{10}] \cdot 5H_2O$[369]) Kristalle.

$ZnHg(CN)_4 = Zn(CN)_2 + Hg(CN)_2$ entsteht durch Fällung der Lösung eines der vorigen Salze mit $Zn^{\cdot\cdot}$-Ion als weißer Niederschlag von häufig wechselnder Zusammensetzung (Rammelsberg[367]), Dunstan[370])).

$Pb[Hg(CN)_4] = Pb(CN)_2 + Hg(CN)_2$ weißer Niederschlag (Rammelsberg, l. c.).

Weitere Salze s. bei Dammer II² und IV.

Die wässrigen Lösungen des Kaliumquecksilbercyanids wurden eingehend von Sherrill untersucht (s. S. 638). An Mercuricyanid arme Lösungen enthalten den Komplex $Hg(CN)_2(X')_2$, wie aus den folgenden Messungen der EMK hervorgeht.

	Konzentr. KCN	Konzentr. $Hg(CN)_2$	EMK gegen N. E.	EMK gegen 1	EMK ber. für $Hg(CN)_2(CN')_2$	Konzentr. $Hg^{\cdot\cdot}$	$K_3 = \frac{[Hg(CN)_2 . (CN')_2]}{[Hg^{\cdot\cdot}](CN')^4}$
1.	0,049	0,01247	0,519	0,00	0,00	$1,3 \cdot 10^{-37}$	$2,8 \cdot 10^{41}$
2.	0,0983	0,01247	0,575	0,056	0,057	$1,7 \cdot 10^{-39}$	2,5 „
3.	0,0983	0,02493	0,547	0,028	0,027	$1,7 \cdot 10^{-38}$	2,7 „
4.	0,1965	0,01247	0,616	0,097	0,102	$0,7 \cdot 10^{-40}$	2,1 „
5.	0,1965	0,02493	0,600	0,081	0,084	$2,5 \cdot 10^{-40}$	2,2 „
6.	0,1965	0,04985	0,574	0,055	0,054	$1,8 \cdot 10^{-39}$	3,2 „
							$2,5 \cdot 10^{41}$

Die Werte der EMK zeigten bei den an $Hg(CN)_2$ verdünnten Lösungen geringe Konstanz und fielen schnell mit der Zeit.

Die an $Hg(CN)_2$ gesättigte Konzentrationskette:

Hg	0,0985 KCN $Hg(CN)_2$ gesätt.	0,197 KCN $Hg(CN)_2$ gesätt.	Hg

ergab den Wert: 0,016 Volt, während für $[Hg(CN)_2]_m(CN)'$: 0,017 berechnet wurde, m ist nicht direkt berechenbar (s. S. 640). Daß in verdünnteren Lösungen jedoch auch m = 1 ist, folgt aus den weiteren Messungen.

Die Gefrierpunktsmessungen ergaben folgendes:

Konzentration KCN	Gesamt-$Hg(CN)_2$-Konzentration	Konzentration Diff.	Gefrierpunkt	Erhöhung	Erhöhung / 1,85 Vermind. der Mol.-Zahl
0,1965	0,00		— 0,704		
0,1965	0,476	0,0476	— 0,608	0,096	0,052
0,1965	0,0953	0,0476	— 0,534	0,074	0,04
0,1965	0,1905	0,095	— 0,678	— 0,144	— 0,078
0,1965	0,3910	0,191	— 0,990	— 0,312	— 0,168
0,50	0,00		— 1,745		
0,50	0,21	0,21	— 1,280	0,465	0,25
0,50	0,30	0,09	— 1,296	— 0,016	— 0,009
0,50	0,36	0,06	— 1,410	— 0,114	— 0,062
0,50	0,42	0,06	— 1,507	— 0,097	— 0,052
0,50	0,50	0,08	— 1,653	— 0,146	— 0,079

Bis zum Zusatz von 1/2 Mol $Hg(CN)_2$ auf 1 Mol KCN erfolgt eine Erhöhung des Gefrierpunktes; und zwar zeigt der Vergleich der 3. und 6. Kolumne, daß auf 1 Mol $Hg(CN)_2$ 2 Mole KCN verschwinden. Weitere Zusätze von Mercuricyanid bewirken Erniedrigung des Gefrierpunktes, deren Betrag der Menge des zugefügten $Hg(CN)_2$ proportional ist.

Wie die Bestimmungen der Löslichkeit des Mercuricyanids in Kaliumcyanid zeigen, bildet sich in den an Quecksilbersalz reicheren Lösungen praktisch quantitativ der Komplex: $Hg(CN)_2CN'$.

Konzentration KCN	Löslichkeit	Löslichkeitserhöhung
0,00	0,44	0,00
0,0493	0,4855	0,0455
0,0985	0,5350	0,095
0,1970	0,627	0,187

Auch die Verteilungsversuche:

$$H_2O \longleftarrow Hg(CN)_2(+ KCN) \longrightarrow \text{Äther}$$

zeigen die äußerst weitgehende Komplexbildung.

	Konzentration KCN	Konzentration $Hg(CN)_2$ in wässriger Lösung	D freies $Hg(CN)_2$	Konzentration $Hg(CN)_2$ im Äther	Verteilungskoeffizient Wasser: Äther
1.	0,00	0,44	0,44	0,01	44
2.	0,0493	0,410	0,361	0,00785	46
3.	0,0493	0,370	0,321	0,00685	47
4.	0,0493	0,200	0,251	0,00567	44
5.	0,0493	0,274	0,225	0,00413	44

Die Kolumne D enthält das freie $Hg(CN)_2$ unter der Voraussetzung, daß je 1 Mol CN' mit 1 Mol $Hg(CN)_2$ in Verbindung getreten ist.

---

2. Von Doppelsalzen der zweiten Gattung sind diejenigen mit dem Anion $Hg(CN)_2X$, wo X = Cl, Br, J, NO_3 etc. ist, die häufigsten. Sie entstehen direkt aus den Komponenten, s. hierzu die eingehende Studie Varets[384]); es seien folgende genannt:

α) Chlorocyanide.

$K[Hg(CN)_2Cl] \cdot 0{,}5H_2O$, weiße, in 6,75 Teilen Wasser von 18° lösliche Blättchen, Brett[371]) scheint auch unter anderen Bedingungen mit 1 Mol HO_2 zu kristallisieren.

$Na[Hg(CN)_2Cl]$, durchsichtige, in Wasser und verdünntem Alkohol lösliche Nadeln (Brett, l. c., Poggiale[372])).

$NH_4[Hg(CN)_2Cl]$, seidenglänzende, in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln (Brett, l. c., Poggiale, l. c.).

$Ca[Hg(CN)_2Cl]_2 6H_2O$, $Mg[Hg(CN)_2Cl]_2 2H_2O$, $Ba[Hg(CN)_2Cl]_2 4$ oder $6H_2O$ und $Sr[Hg(CN)_2Cl]_2 6H_2O$ kristallisieren in Nadeln und sind in Wasser und Alkohol leichtlöslich (Brett, l. c., Poggiale, l. c., Dexter[373])).

$Zn[Hg(CN)_2Cl]_2 6H_2O$, leicht verwitternde Säulen (Poggiale, l. c.).

$Cd[Hg(CN)_2Cl]_2 H_2O$, kleine, in Wasser, auch in Ammoniak lösliche Kristalle (Varet[374])).

$Cu[Hg(CN)_2Cl]_2 6H_2O$ und $Cu[Hg(CN)_2Cl_2]6H_2O$ stellen blaue Nadeln dar; ersteres Salz ist in Wasser löslicher als letzteres (Varet[374])).

$Hg(CN)_2 \cdot HgCl_2$ vielleicht: $Hg{<}^{CN}_{Cl}$ luftbeständige, vierseitige Pyramiden, leichtlöslich in Wasser (Poggiale l. c.).

β) Bromocyanide.

$K[Hg(CN)_2Br] \cdot H_2O$, weiße perlmutterglänzende Blättchen oder vierseitige Nadeln (Caillot[375]), Brett, l. c.); löslich in 13,3 Teilen Wasser von 18° und in weniger als 1 Teil Wasser von 100°, löst sich auch in Alkohol.

Die folgenden Doppelsalze, von denen nur die Formel aufgeführt werden sollen, sind den analogen chlorhaltigen Verbindungen in ihren Eigenschaften ähnlich.

$Na[Hg(CN)_2Br] \cdot 1{,}5H_2O$ (Caillot, l. c.).
$Li[Hg(CN)_2Br] \cdot 3{,}5H_2O$ (Varet[376])).
$Ca[Hg(CN)_2Br]_2 \cdot 5H_2O$ (Custer[377])).
$Sr[Hg(CN)_2Br]_2 \cdot 6H_2O$ (Caillot, l. c.).
$Ba[Hg(CN)_2Br]_2 \cdot 6H_2O$ (Caillot, l. c.).
$Cd[Hg(CN)_2Br]_2 \cdot 4{,}5H_2O$; $Cd[Hg(CN)_2Br]_2 3H_2O$ (Varet[374])).

γ) Jodocyanide.

$K[Hg(CN)_2J]$ bildet perlmutterglänzende Blättchen oder silberglänzende Nadeln (Caillot, l. c., Apjohn[378]), Souville[361])); löst sich in ca. 16 Teilen kaltem Wasser und in etwa 96 Teilen kaltem Alkohol. Von anderen Salzen dieser Gruppe seien aufgeführt:

$Na[Hg(CN)_2J]2H_2O$; löslich in 4,5 Teilen Wasser von 18° und in 0,86 Teilen von 100°, in 6,5 Teilen kaltem und 2 Teilen siedendem Alkohol (Custer, l. c.).

$Ca[Hg(CN)_2J]_2 6H_2O$ (Poggiale, l. c.).
$Sr[Hg(CN)_2J]_2 6H_2O$ (Custer, l. c.).
$Ba[Hg(CN)_2J]_2 4H_2O$ (Custer, l. c.).

δ) Rhodanocyanide.

$K[Hg(CN)_2SCN]$, weiße, glänzende Nadeln, welche in heißem Wasser leichtlöslich sind (Clève[379]).

$Na[Hg(CN)_2SCN]2H_2O$ und $NH_4[Hg(CN)_2SCN]$ (Clève, l. c.) sind dem Kaliumsalze ähnlich.

$Rb[Hg(CN)_2SCN]$, große, farblose, prismatische Nadeln (Großmann[380]).

Komplexsalze des Mercuricyanids mit Ca-, Sr-, Ba-, Mg-, Zn- und Cd $(SCN)_2$ von der allgemeinen Zusammensetzung $Me^{\cdot\cdot}[Hg(CN)_2SCN]_2$ wurden von Clève (l. c.) und Böckmann[380a]) dargestellt.

Auch mit Metallnitraten vermag sich Mercuricyanid zu Komplexsalzen zu vereinigen; es sind u. a. folgende Verbindungen dargestellt:

$Zn[Hg(CN)_2NO_3]_2 \cdot 7H_2O$ (Nylander[381]).
$Cd[Hg(CN)_2NO_3]_2 \cdot 7H_2O$ (Nylander, l. c.).
$Cu[Hg(CN)_2(NO_3)]_2 \cdot 5H_2O$ (Nylander, l. c.).

$Ag[Hg(CN)_2 \cdot NO_3] \cdot 2H_2O$, große wasserhelle, rhombische Säulen, die sich wenig in kaltem, leichter in kochendem Wasser lösen (Wöhler[382]).

$Hg[Hg(CN)_2(NO_3)]_2$ (Apjohn, l. c.).

Letzteres Salz ist vielleicht richtiger $Hg\!<\!{}^{CN}_{NO_3}$ zu schreiben, vergl. S. 647.

Schließlich mögen noch einige Verbindungen des Mercuricyanids mit organischen Salzen Platz finden:

$K_2 \cdot [Hg(CN)_2(CHO_2)_2]$ (Winckler[383]).
$(NH_4)_2[Hg(CN)_2(CHO_2)_2]$ (Poggiale, l. c.).
$Na_2[Hg(CN)_2(C_2H_3O_2)_2]$ (Custer, l. c.).
Näheres s. u. a. Beilstein, Hdb. I.

Der Einfachheit halber wurden die vorher beschriebenen Verbindungen des Mercuricyanids als Komplexsalze formuliert; wobei, wie ersichtlich, der Komplex $[Hg(CN)_2X]$ am häufigsten vorkommt. Nach den unten mitzuteilenden thermochemischen Bestimmungen ist dieser oder ein ähnlicher Komplex auch als solcher, d. h. in Ionenform, in der wässrigen Lösung der Verbindungen enthalten. Neben den Komplexionen sind aber auch noch das Einzelion und der Neutralteil in der Lösung vorhanden; das Komplexion muß demnach teilweise im Sinne der Gleichung:

$$Hg(CN)_2X' \rightleftarrows Hg(CN)_2 + X'$$

zerfallen sein, was schon daraus hervorgeht, daß die Lösungen der Doppelsalze die Reaktionen des Einzelions X' geben.

Außer den beiden genannten Gleichgewichten:

$$1.\ Me[Hg(CN)_2X] \rightleftarrows Me^{\cdot} + [Hg(CN)_2X]'.$$
$$2.\ [Hg(CN)_2X]' \rightleftarrows Hg(CN)_2 + X'$$

wird, wenn bei den Chloro- und Bromocyaniden auch untergeordnet, noch ein dritter Zustand in der Lösung zu berücksichtigen sein:

$$3.\ Hg(CN)_2 + 2X' \rightleftarrows Hg_2X' + 2CN',$$

da infolge einer sehr geringen Dissoziation des Mercuricyanids sowie auch der Mercurihalogene ein teilweiser Umsatz des Cyanids mit den Ionen X' zustande kommen wird, so daß im allgemeinen auch freie CN-Ionen in der Lösung vorhanden sein werden, deren Menge um so größer ist, je geringer sich die Dissoziation des entstehenden Mercurisalzes HgX_2 gestaltet.

Nach Varet[384]) hat man in der Pikrinsäure resp. den Pikraten, z. B. $KOC_6H_2(NO_2)_3$ ein Reagens auf CN-Ionen, indem letztere mit dem Ion $C_6H_2O(NO_2)_3$ eine intensive, auf Bildung eines cyansubstituierten Körpers beruhende Rotfärbung (Isopurpurate) erzeugen. Aus der Intensität der Färbung kann man einen ungefähren Schluß auf die Menge der Cyanionen ziehen.

Wie nach dem Vorigen zu erwarten, findet nun Varet, daß die Lösungen der Jodocyanide sofort in der Kälte die rote Färbung geben und Lackmuspapier bläuen, während bei den Lösungen der Brom- und noch weniger bei den Chlorcyaniden die Pikratreaktion erst bei höherer Temperatur deutlich wird.

Varets Ansicht, daß die Jodocyanide d. h. die Lösungen des $Hg(CN)_2$ in KJ überhaupt nicht den Komplex: $Hg(CN)_2J$ enthielten, sondern im festen wie im gelösten Zustande als Tripelsalze: $Hg(CN)_2 \cdot Me(CN)_2 \cdot HgJ_2$ aufzufassen seien, scheint nicht genügend durch Versuche unterstützt zu sein.

Besonders eingehend sind bei den Mercuricyaniddoppelsalzen die thermischen Verhältnisse von Varet untersucht. In den folgenden Tabellen, in denen die Resultate seiner Untersuchungen niedergelegt sind, ist verzeichnet unter:

I. die Lösungswärme des festen Doppelsalzes in Wasser,
II. die Wärmetönung, welche bei der Vermischung der beiden gelösten Einzelsalze auftritt (1 Mol $Hg(CN)_2$ war in 8 Litern, 1 Mol des zweiten Cyanids in 2 bezw. 4 l (zweiwertige Metalle) gelöst),
III. die Bildungswärme des festen kristallwasserhaltigen Doppelsalzes aus den festen Einzelsalzen und Wasser,
IV. die Temperatur, bei der die thermochemische Reaktion vorgenommen wurde.

Die Wärmetönungen sind in K ausgedrückt.

I. Chlorocyanide.

	I	II	III	IV
$2Hg(CN)_2, 2KCl, 2H_2O$	— 208	+ 3,0	+ 60	4°
$2Hg(CN)_2, 2NaCl, 2{,}5H_2O$	— 162,0	+ 3,3	+ 79,5	15°
$2Hg(CN)_2, 2NH_4Cl, 1{,}5H_2O$	— 151,0	+ 3,8	+ 15,0	15°
$2Hg(CN)_2, 2LiCl, nH_2O$		+ 4,4		
n wahrscheinlich = 7				
$2Hg(CN)_2, BaCl_2, 5H_2O$	— 171	4,5	135,5	15°
$2Hg(CN)_2, SrCl_2, 6H_2O$	— 158	4,5	212,5	15°
$2Hg(CN)_2, CaCl_2, 6H_2O$	— 146	5,3	265	15°
$2Hg(CN)_2, MgCl_2, 6H_2O$	— 103	5,5	408	16°
$2Hg(CN)_2, ZnCl_2, 7H_2O$	— 133,9	9,0	238,9	15°
$2Hg(CN)_2, CdCl_2, 2H_2O$	— 93	3,8	64,8	15°

II. Bromocyanide.

	I	II	III	IV
$2Hg(CN)_2, 2KBr, 3H_2O$	— 254	+ 10	+ 125	4°
$2Hg(CN)_2, 2NaBr, 4H_2O$	— 241,4	+ 9,8	185,2	15°
$2Hg(CN)_2, 2NH_4Br, 2H_2O$	— 209,7	10,6	72,3	16°
$2Hg(CN)_2, 2LiBr, 7H_2O$	— 183,5	12,5	362,6	15°
$2Hg(CN)_2, BaBr_2, 7H_2O$	— 209,8	12,9	202,7	14°
$2Hg(CN)_2, SrBr_2, 6H_2O$	— 186	12,4	298,4	14°
$2Hg(CN)_2, CaBr_2, 7H_2O$	— 198,2	12,5	404,7	15°
$2Hg(CN)_2, MgBr_2, 8H_2O$	— 159,7	14,4	547,1	14°
$2Hg(CN)_2, ZnBr_2, 8H_2O$	— 208,2	13,3	311,5	16°
$2Hg(CN)_2, CdBr_2, 3H_2O$	— 125	7,2	105	14°

III. Jodocyanide.

	I	II	III	IV
$2Hg(CN)_2, 2KJ, {}^1/_2H_2O$	— 248	+ 54	130	4°
$2Hg(CN)_2, 2NaJ, 4H_2O$	— 228	53	247	16°
$2Hg(CN)_2, 2NH_4J, {}^1/_2H_2O$	— 235	45	150	18°
$2Hg(CN)_2, 2LiJ, 7H_2O$	— 207	55	500	15°
$2Hg(CN)_2, BaJ_2, 6H_2O$	— 220	53	316	15°
$2Hg(CN)_2, SrJ_2, 7H_2O$	— 218	55	418	15°
$2Hg(CN)_2, CaJ_2, 7H_2O$	— 224	55	495	15°
$2Hg(CN)_2, MgJ_2, 8H_2O$	— 200	53	691	15°
$2Hg(CN)_2, CdJ_2, 8H_2O$	— 223	20	170	15°

IV. Doppelcyanide.

Schließlich sollen noch die positiven Wärmemengen aufgeführt werden, welche beim Vermischen der Lösungen von Mercuricyanid (1 Mol in 8 l) und einiger anderen Cyanide entstehen.

$2Hg(CN)_2$	$+ 2KCN$ (1 Mol in 2 l)	: 141,6
„	$+ 2NaCN$ „	: 142,0
„	$+ 2NH_4CN$ „	: 142,2
„	$+ 2LiCN$ „	: 142,0
„	$+ Ba(CN)_2$ (1 Mol in 4 l)	: 142,0
„	$+ Sr(CN)_2$ „	: 142,4
„	$+ Ca(CN)_2$ „	: 142,5
„	$+ Mg(CN)_2$ „	: 142,3

Darnach werden beim Vermischen der Lösungen des Mercuricyanids mit CN-Ionen die weitaus größten Wärmemengen entbunden, während die Halogenionen geringere thermische Effekte hervorrufen und zwar Cl' geringere als J', was vielleicht darauf hindeutet, daß der Komplex $[Hg(CN)_2J'_n]$ am beständigsten, und der Komplex $Hg[(CN)_2Cl'_n]$ am leichtesten zum Zerfall geneigt ist.

Andere Salze mit gemischt-anionischen Komplexen. Aus der Tatsache, daß die Mercurihaloide ($HgCl_2$, $HgBr_2$, HgJ_2) auch in solchen Alkalihaloidlösungen beträchtlich löslich sind, welche kein Ion mit dem Mercurisalz gemeinsam haben (z. B. HgJ_2 in KCl-Lösungen) wird man den Schluß ziehen dürfen, daß ebenfalls eine Addition des Einzelions an den Neutralteil stattgefunden hat unter Bildung eines gemischt-anionischen Komplexes, z. B. $[HgJ_2Cl'_n]$, wenn auch derartige Verbindungen im festen Zustande nicht be-

kannt sind. So fand Fulda für die Löslichkeit des Mercurijodids in Kaliumchloridlösungen folgende Zahlen:

Normalität des KCl:	Gelöstes HgJ_2 in Molen:
1	0,00133
2	0,00436
3	0,0092
4	0,01578

Fulda hat auch versucht, mit Hilfe der früher erwähnten Methoden die Konstitution der gemischt-anionischen Komplexe, sowie deren Komplexkonstanten zu ermitteln und findet z. B., daß in den obigen Lösungen der Komplex $[HgJ_2Cl_2]''$ beständig ist. Jedoch wird man in derartigen Lösungen auch mit einem doppelten Umsatz: $HgJ_2 + 2KCl = HgCl_2 + 2KJ$ und deshalb auch mit der Bildung der einfachen Komplexe HgJ_4'' und $HgCl_4''$ zu rechnen haben. Näheres s. Fulda[384a]).

e) **Komplexsalze des Mercurirhodanids.** Das sehr wenig dissoziierte Mercurirhodanid hat bei der höchstwahrscheinlich sehr geringen Haftintensität des $(SCN)'$-Ions ebenfalls große Neigung zur Bildung von Komplexsalzen.

Von festen Salzen seien folgende genannt:

$(Hg\cdot SCN)Cl$; $(Hg(SCN)_2 + HgCl_2)$, durch Vermischen der wässrigen Lösungen von $HgCl_2$ und $Hg(SCN)_2$ in Form weißer, glänzender Nadeln erhalten, welche in kaltem Wasser schwer, in heißem leichtlöslich sind (Mac Murtry[385])).

$(Hg\cdot SCN)Br$; $(Hg(SCN)_2 + HgBr_2)$, dem vorigen ähnlich (Rosenheim und Cohn[386])).

$(Hg\cdot SCN)C_2H_3O_2$; $(Hg(SCN)_2 + Hg(C_2H_3O_2)_2)$, weiße, perlmutterglänzende Blättchen (Byk[386a])).

Die letzten drei Salze enthalten höchstwahrscheinlich das Kation $[HgSCN]^{\cdot}$.

Salze mit dem Anion $[Hg(SCN)_3]'$ resp. $[Hg(SCN)_4]''$ sind die folgenden: $K(Hg(SCN)_3)$ (Claus[387]), Philipp[387a])) — durch Behandeln von Mercurisulfat mit Kaliumrhodanid bei gelinder Wärme erhalten. Weiße, glänzende Nadeln, in kaltem Wasser wenig, in heißem leichtlöslich.

$NH_4(Hg(SCN)_3)$ (Rosenheim und Cohn, l. c.) dem vorigen ganz analog.

$Ba(Hg(SCN)_3)_2\,2H_2O$ (Rosenheim und Cohn, l. c.) aus den Komponenten in Form fettglänzender, weißer, Kriställchen erhalten, welche in ihren Löslichkeitsverhältnissen den vorigen Salzen gleichen.

$K_2(Hg(SCN)_4)$ (Rosenheim und Cohn, l. c.), aus den Komponenten erhalten; weiße Kristallnadeln, welche in Wasser äußerst leicht löslich und weniger hygroskopisch sind als das von Ehrenberg[388]) und Fleischer[389]) beschriebene analog zusammengesetzte Ammonsalz. Durch Bestimmung der Leitfähigkeit der Kaliumverbindung sowie durch qualitative Überführungsversuche wurde von Rosenheim und Cohn (l. c.) bewiesen, daß das Salz einer zweibasischen, komplexen Säure vorliegt.

$K_2Hg(SCN)_4$ bei 25^0

v	32	64	128	256	512	1024	
μ	92,94	97,44	101,1	103,9	106,1	113,6	$\Delta = \mu_{1024} - \mu_{32} = 20,7.$

$Ba(Hg(SCN)_4)$ (Rosenheim und Cohn, l. c.), weiße, etwas hygroskopische Nädelchen, die in Wasser und Alkohol leichtlöslich sind.

Von schwerlöslichen Salzen mit dem Anion $(Hg(SCN)_4)''$ sei noch das $Fe^{\cdot\cdot}$-, Co-, Ni- und Zn-Salz genannt. Lit.: Cleve[390]), Skey[391]), Rosenheim

und Cohn (l. c.). Die letzteren Salze leiten sich von der Wasserstoffverbindung $H_2(Hg(SCN)_4)$, welche von Hermes[292]) durch Lösen von Mercurirhodanid in Rhodanwasserstoffsäure und Abdampfen der Lösung in Form gelber Kristalle erhalten ist.

Die Art sowie der Umfang der Komplexbildung des $Hg(SCN)_2$ in den Lösungen der Alkalirhodanide mit Hilfe der S. 639 genannten Methoden ist neuerdings von Sherrill und Skowronski[341]), sowie von Großmann[333]) mit dem Resultate gemessen worden, daß ebenfalls der Komplex $Hg(SCN)_4''$ in überwiegender Menge vorhanden und daß derselbe etwas beständiger als der entsprechende Bromidkomplex ist. Aus diesen Untersuchungen seien die von Sherrill und Skowronski ausgeführten Messungen der EMK von Konzentrationsketten:

$$Hg \left| \begin{matrix} Hg(SCN)_2 & (c) \\ KSCN & (a) \end{matrix} \right| \begin{matrix} Hg(SCN)_2 & (c') \\ KSCN & (a') \end{matrix} \left| Hg \right.$$ wiedergegeben.

	a Konzentr. KSCN	c Konzentr. $Hg(SCN)_2$	EMK gegen NE	EMK gegen No. 8	EMK ber. für $Hg(SCN)_4''$	Konzentration $Hg^{\cdot\cdot}$
1	1,53	0,400	0,078	0,091	0,099	$6{,}6 \times 10^{-22}$
2	1,53	0,200	0,106	0,064	0,068	$7{,}7 \times 10^{-24}$
3	1,53	0,100	0,120	0,049	0,051	$2{,}4 \times 10^{-24}$
4	1,53	0,050	0,132	0,037	0,039	$9{,}9 \times 10^{-25}$
5	1,53	0,025	0,141	0,028	0,028	$4{,}8 \times 10^{-25}$
6	1,53	0,0125	0,149	0,020	0,018	$2{,}6 \times 10^{-25}$
7	1,53	0,00625	0,160	0,009	0,009	$1{,}1 \times 10^{-25}$
8	1,53	0,00313	0,169	0,000	—	$5{,}5 \times 10^{-26}$
9	1,02	0,200	0,056	0,123	0,116	$3{,}6 \times 10^{-22}$
10	1,02	0,133	0,084	0,085	0,081	$4{,}1 \times 10^{-23}$
11	1,02	0,0665	0,100	0,069	0,067	$1{,}2 \times 10^{-23}$
12	1,02	0,0333	0,112	0,057	0,055	$4{,}6 \times 10^{-24}$
13	1,02	0,0166	0,122	0,047	0,044	$2{,}1 \times 10^{-24}$
14	1,02	0,00831	0,132	0,037	0,035	$9{,}9 \times 10^{-25}$
15	1,02	0,00416	0,140	0,029	0,027	$5{,}1 \times 10^{-25}$
16	0,765	0,200	0,043	0,126	0,127	$1{,}0 \times 10^{-21}$
17	0,765	0,100	0,071	0,098	0,096	$1{,}5 \times 10^{-22}$
18	0,765	0,050	0,088	0,081	0,079	$3{,}1 \times 10^{-23}$
19	0,765	0,025	0,100	0,069	0,066	$1{,}2 \times 10^{-23}$
20	0,765	0,0125	0,111	0,058	0,056	$5{,}1 \times 10^{-24}$
21	0,765	0,00625	0,121	0,048	0,046	$2{,}3 \times 10^{-24}$
22	0,765	0,00313	0,130	0,039	0,037	$1{,}2 \times 10^{-24}$
23	0,503	0,140	0,025	0,144	0,147	$4{,}1 \times 10^{-21}$
24	0,503	0,070	0,057	0,112	0,113	$3{,}4 \times 10^{-22}$
25	0,503	0,035	0,073	0,096	0,095	$9{,}3 \times 10^{-23}$
26	0,503	0,0175	0,086	0,083	0,082	$3{,}6 \times 10^{-23}$
27	0,503	0,00875	0,097	0,072	0,072	$1{,}5 \times 10^{-23}$
28	0,503	0,00438	0,106	0,063	0,062	$7{,}1 \times 10^{-24}$
29	0,503	0,00219	0,116	0,053	0,052	$3{,}4 \times 10^{-24}$
30	0,251	0,035	0,027	0,142	0,142	$3{,}6 \times 10^{-21}$
31	0,251	0,0175	0,043	0,126	0,128	$1{,}0 \times 10^{-21}$
32	0,251	0,00875	0,057	0,112	0,110	$3{,}4 \times 10^{-22}$
33	0,251	0,00438	0,067	0,102	9,099	$1{,}5 \times 10^{-22}$
34	0,251	0,00219	0,077	0,092	0,089	$7{,}1 \times 10^{-24}$

Der aus den Messungen berechnete Mittelwert für $K_5 = \frac{[Hg(SCN)_4'']}{[Hg^{\cdot\cdot}][SCN']^4}$ beträgt: $9{,}7 \times 10^{21}$.

Man kann jetzt also die übereinstimmend gebauten Komplexe nach wachsender Beständigkeit in folgende Reihe einordnen:

	$HgCl_4''$	$HgBr_4''$	$Hg(SCN)_4''$	HgJ_4''	$Hg(CN)_4''$
K_5 (bei 25°)	$1{,}6\times10^{16}$	$7{,}7\times10^{21}$	$9{,}7\times10^{21}$	$3{,}5\times10^{30}$	$4{,}6\times10^{41}$

(Bei der Berechnung der K_5-Werte ist die $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration in der Normalelektrode zu $3{,}5\times10^{-18}$ angenommen worden, s. S. 600.) Interessant ist ferner die von Großmann gefundene Tatsache, daß bei höherer Temperatur die Konstante für $Hg(SCN)_4$ abnimmt und sich der für $Hg(Br)_4$ nähert; bei 52° werden beide Konstanten gleich, oberhalb 52° ist die Bromidkomplex-Konstante größer als die des schwefelhaltigen Komplexes, so daß also bei höherer Temperatur der Bromidkomplex der beständigere ist.

f) **Komplex- und Doppelsalze des Mercurisulfids.** Mercurisulfid löst sich in sehr konzentrierten Lösungen der Alkali- und Erdalkalisulfide, wobei höchstwahrscheinlich das Komplexion HgS_2'', dem Sulfosalz $Me^{\cdot}_2HgS_2''$ angehörend, entsteht. Auch durch Zusammenschmelzen von HgS, S und KOH sind derartige Sulfosalze erhalten (Brunner[394]), Weber[395])).

$K_2HgS_2 \cdot 5$ oder $7H_2O$, feine, glänzende, sehr zerfließliche Nadeln, welche durch Wasser unter Bildung von HgS, nach anderen Autoren von $5HgS \cdot K_2S \cdot 5H_2O$ zersetzt werden.

Das von Ditte[396]) erhaltene Salz $5HgS \cdot K_2S \cdot 5H_2O$ soll in einer schwarzen und roten Modifikation auftreten. Ein Salz $2HgS \cdot K_2S$ beschrieb Schneider[397]), ein Bariumdoppelsulfid Rammelsberg[398]) und Wagner.[399])

Daß HgS nur in den Sulfidlösungen der Alkalien, nicht aber des Ammoniums erheblich löslich ist, wie zuerst Abegg und Jander[399a]), später Knox, quantitativ festgestellt haben (s. S. 632), rührt unzweifelhaft davon her, daß sich das HgS mit S''-Ionen zu einem Komplexion von der Formel HgS_2'' zusammenlagert. In Ammoniumsulfidlösung existieren wegen dessen sehr starker Hydrolyse nur außerordentlich wenig S''-Ionen, da hier der Schwefel fast vollständig in Gestalt von H_2S und von Ionen HS' vorhanden ist. In den Sulfidlösungen der starken Alkalien ist dagegen die S''-Ionenkonzentration trotz vorhandener Hydrolyse $S'' + H_2O = HS' + OH'$ ausreichend.

Die Zahlen von Abegg und Jander, wie von Knox (S. 632) zeigen, daß bei höheren Konzentrationen des Schwefelalkalis die Löslichkeit des HgS im Verhältnis zu dem vorhandenen Alkalisulfid gemäß der zurücktretenden Hydrolyse und der demnach steigenden S''-Ionenkonzentration anwächst. Nach älteren Angaben (s. Dammer) ist übrigens HgS auch in H_2S-Wasser merklich löslich.

Daß die HS'-Ionen keine lösende Kraft für HgS besitzen, erhellt daraus, daß, wenn man eine HgS-haltige Schwefelalkalilösung mit H_2S sättigt, wobei nach der Reaktion

$$S'' + H_2S = 2HS'$$

die S''-Ionen weitgehend in HS'-Ionen verwandelt werden, das gesamte HgS ausfällt. Die Sulfidlösungen üben also eine HgS-lösende Wirkung lediglich entsprechend ihrem S''-Ionengehalt aus, der in erster Linie von den Gleichgewichten zwischen den Ionenarten H', SH' und OH', also den H_2S- und H_2O-Ionisationsgleichgewichten bestimmt wird.

Deshalb nimmt auch die lösende Kraft der Schwefelalkalilösungen durch

Zusatz von OH'-Ionen (Alkalihydroxyd) erheblich zu, da hierdurch die Hydrolyse zurückgedrängt und die Konzentration der S''-Ionen gesteigert wird.

Man hat also die Lösungen als Komplexsalze einer in freiem Zustand nur in sehr geringer Konzentration im Gleichgewicht mit H_2S und HgS existenzfähigen Thioquecksilbersäure H_2HgS_2 zu betrachten, deren freie Existenz dadurch eingeschränkt wird, daß der Zusammenhalt des Komplexions HgS_2'' nicht stark genug ist, um ihren erheblichen Zerfall durch die Wasserstoffionen in H_2S und HgS zu verhindern. Die Richtigkeit hiervon ergeben folgende

EMK-Messungen (Knox, s. S. 632).

Konz. von Na_2S molar	EMK der mit Zinnober gesättigten Lösung gegen Normal-Elektrode	Zinnobergehalt = HgS_2'' molar (s. S. 632)	Konz. $Hg^{\cdot\cdot}$-Ionen (N.E. = $3 \cdot 10^{-20}$) (s. S. 600)	$(Hg^{\cdot\cdot}) \cdot (HgS_2'') \cdot 10^{53}$
1,5	0,9630	0,747	$0{,}66 \cdot 10^{-52}$	5
1,0	0,9555	0,424	1,2 „	5,1
0,75	0,9490	0,273	2,1 „	5,7
0,50	0,9440	0,147	3,0 „	4,4
0,375	0,9405	0,092	4,0 „	3,7
0,30	0,9355	0,062	5,9 „	3,7
0,15	0,9240	0,018	15 „	2,7
0,10	0,9140	0,0086	32 „	2,8

Da man in der HgS-gesättigten Lösung wegen des Löslichkeitsprodukts $Hg^{\cdot\cdot} \cdot S'' =$ konst. die unbekannte Konzentration S'' durch $\frac{1}{Hg^{\cdot\cdot}}$ ersetzen kann, so ist der Komplexkonstanten $\frac{(HgS_2'')}{(Hg^{\cdot\cdot}) \cdot (S''^2)}$ proportional der in Spalte 5 tabellierte Wert $(Hg^{\cdot\cdot}) \cdot (HgS_2'')$, dessen Konstanz in Anbetracht der nicht sehr sicheren minimalen $Hg^{\cdot\cdot}$-Konzentrationen mehr wie ausreicht, um die zugrunde gelegte Erklärung dieser Verhältnisse als zutreffend zu erweisen.

Doppelverbindungen des Mercurisulfids mit den Mercurihalogenen: $n\,HgS \cdot m\,HgX_2$ entstehen bei der unvollständigen Fällung der Salze HgX_2 mit Schwefelwasserstoff oder wenn man die Zersetzung des Salzes HgX_2 in indifferenter, z. B. benzolischer Lösung vornimmt, schließlich auch durch direkte Vereinigung aus den Komponenten. Durch chemische Eingriffe werden die Salze leicht gespalten.

$2\,HgS \cdot HgCl_2$, weißes, kristallinisches Pulver (H. Rose[400]), Schneider[401]), Palm[401a])).

$HgS \cdot HgCl_2$, gelblicher Niederschlag (Colson[402])).

$2\,HgS \cdot HgBr_2$, weißes oder gelblichweißes Pulver.[401a]).

$2\,HgS \cdot HgJ_2$, gelblichweißer Niederschlag.[401a])

$HgS \cdot HgJ_2$, pomeranzengelbes Pulver (Rose, l. c.; Rammelsberg[395])).

$2\,HgS \cdot HgF_2$, schweres, weißes, wasserhaltiges Pulver (Rose[400])).

Mercurisulfid vereinigt sich ferner mit den Sulfiden des Phosphors, Arsens und Antimons zu Verbindungen wie $n\,HgS \cdot m\,P_2S$, $n\,HgS \cdot m\,P_2S_3$, $n\,HgS \cdot m\,P_2S_5$ und analogen. Lit. darüber siehe bei: Linder und Picton[403]), Berzelius[404]), Baudrimont[405]), Rammelsberg.[406])

Schließlich geht Mercurisulfid mit Mercurisulfat Verbindungen von der

Form m $HgSO_4$, n HgS ein (Barfoed[407]), Jacobson[408]), Wackenroder[409]), Spring[410])).

g) **Komplexe Verbindungen des Mercurisulfits.** Infolge der großen Atomaffinität zwischen Metallen und Schwefel bildet die schweflige Säure, in der tautomeren Form: HSO_2OH reagierend, Verbindungen von der Form: $Me^n(SO_3H)n$, wo n = 1 oder 2 ist. Solche Verbindungen, allgemein Metallsulfonsäuren genannt, sind beim Kobalt, Nickel, Eisen, Kupfer, Platin u. a. fast ausschließlich in Form der Alkali- oder Erdalkalisalze bekannt, und besonders beim Quecksilber in physikalisch-chemischer Hinsicht von Barth[411]) genauer untersucht. Früher wurden diese Verbindungen, z. B. $Hg<{SO_3K \atop SO_3K}$, als Doppelsalze: $HgSO_3 + K_2SO_3$ angesehen, von Berglund[412]) wurde zuerst darauf hingewiesen, daß gekoppelte (komplexe) Verbindungen vorliegen und von Divers[413]) direkt betont, daß genannte Salze von einer Quecksilbersulfonsäure abzuleiten seien. Durch Barths Untersuchung wurde die Konstitution der Verbindungen eindeutig erklärt.

Die Alkalisalze sind zuerst von Péan d. St. Gilles[414]) durch Lösen von Mercurioxyd resp. der Mercurihalogene in einer neutralen Alkalisulfitlösung dargestellt worden. Nach Barth löst man besser Mercurioxyd in den sauren Sulfiten auf.

Natrium-Mercurisulfonat $Hg(SO_3Na)_2H_2O$ (Péan d. St. Gilles, l. c.) kristallisiert in gut ausgeprägten Säulen und Tafeln des hexagonalen Systems und löst sich in ca. 25 Teilen kalten Wassers. Die äquivalente Leitfähigkeit beträgt nach Barth:

$^1/_2\,Hg(SO_3Na)_2$ bei 25°

v	32	64	128	256	512	1024
Λ	85,8	91,0	95,4	98,7	102,8	106,5.

Die Differenz $\Delta = \Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = 20,7$ hat demnach denselben Wert wie bei einem Natriumsalz einer zweibasischen Säure. In wässriger Lösung müssen demnach 3 Ionen, das komplexe Anion: $[Hg(SO_3)_2]''$ neben 2 $Na^·$-Ionen vorhanden sein, was auch durch die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung erwiesen wurde:

Prozentgehalt	Erniedrigung	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.	$i = \frac{\text{ber. Mol.-Gew.}}{\text{gef. Mol.-Gew.}}$
2,70	0,330	154,9	406,6	2,62
2,03	0,250	153,6		2,65.

Daß die $Hg^{··}$-Ionenkonzentration sehr gering ist, zeigt auch das chemische Verhalten aufs deutlichste. Wie schon St. Gilles bemerkt hat, wird die wässrige Lösung des Salzes weder durch Ätzalkalien, Carbonate, Phosphate, Tartrate und Oxalate, noch durch Ferro- und Ferricyankalium gefällt. Mit diesem Verhalten ist nur die Annahme einer direkten Hg-S-Bindung und damit die Existenz eines als Anion fungierenden Komplexes: $\left(Hg<{SO_3 \atop SO_3}\right)''$ vereinbar, welcher etwa dem Anion einer organischen Disulfonsäure, z. B. $\left(CH_2<{SO_3 \atop SO_3}\right)''$ oder der Imidosulfonsäure: $\left(NH<{SO_3 \atop SO_3}\right)''$ vergleichbar ist.

In wässriger Lösung ist das Anion $Hg(SO_3)_2''$ ziemlich unbeständig;

schon bei gewöhnlicher Temperatur tritt, wenn auch nur langsam, Zerfall des Natriumsalzes in Quecksilber, Natriumsulfat und schweflige Säure ein.

Beim Kochen der Lösung ist die Reaktion:

$$Hg(SO_3Na)_2 = Hg + SO_2 + Na_2SO_4$$

in wenigen Minuten quantitativ beendigt. Die Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur (25°) wird, wie Barth ausführlich nachwies, durch Anwesenheit von Säuren mit Ausnahme der Halogenwasserstoffsäuren katalytisch beschleunigt, und wie bei vielen anderen Reaktionen ist diese Beschleunigung der Anzahl der $H^{\cdot}$-Ionen annähernd proportional.

Kalium-Mercurisulfonat, $Hg(SO_3K)_2H_2O$, bildet kleine, weiße zu Rosetten vereinigte Nadeln, Péan d. St. Gilles (l. c.). Verhält sich, wie zu erwarten, dem Natriumsalze völlig analog. Nach Barth sind folgende Daten von Interesse:

$^1/_2\,Hg(SO_3K)_2$ bei 25°

v	32	64	128	256	512	1024
Λ	104,0	110,2	115,5	119,5	123,1	126,0.

Die Leitfähigkeitsbestimmungen des K- und Na-Salzes gestatten nach bekannten Regeln die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions $^1/_2\,Hg(SO_3)_2''$ zu berechnen. Ein Vergleich dieses Wertes $v_{Hg(SO_3)_2} = 62,0$ mit dem für das Anion der Methylendisulfonsäure $v_{CH_2(SO_3)_2} = 71,1$ ergibt, daß Substitution von (CH_2) für (Hg) eine Beschleunigung der Wanderungsgeschwindigkeit hervorruft (Bredig[415])).

Die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung ergab folgendes:

Prozentgehalt	Erniedrigung	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.	$i = \frac{\text{ber. Mol.-Gew.}}{\text{gef. Mol.-Gew.}}$
2,92	0,312	176,8	438,8	2,48
2,18	0,240	171,8		2,56
1,75	0,203	163,2		2,69.

Ammonium-Mercurisulfonat, $Hg(SO_3NH_4)_2$ (Hirzel[416]), Barth, l. c.), bildet wasserhelle, diamantglänzende Tafeln, die sich sehr leicht in Wasser lösen. Das Salz zerfällt, trocken aufbewahrt, sehr rasch in Quecksilber Ammonsulfat und schweflige Säure. In seinem sonstigen Verhalten schließt es sich den beiden vorigen Salzen an. Von Barth wurden ferner noch die Salze: $Hg(SO_3)_2Sr$, $2H_2O$; $Hg(SO_3)_2Ba \cdot H_2O$ und ein leicht zersetzliches Silbersalz, vielleicht der Formel $Hg(SO_3Ag)_2$ entsprechend, erhalten, letzteres allerdings nur in sehr unreinem Zustande.

In wässriger Lösung erleidet das Ion $Hg(SO_3)_2''$ außer der schon erwähnten Zersetzung unter gewissen Bedingungen noch andere Veränderungen. So wurde schon von St. Gilles darauf aufmerksam gemacht, daß die Lösung der Alkalisalze der Mercurisulfonsäure ungleich beständiger wird durch die Anwesenheit von Chlormetallen, Alkalien und Alkalisulfiten. Wie Barth konstatierte, erleidet die Leitfähigkeit des Kaliumsalzes durch Zusatz von OH'-Ionen einen sehr beträchtlichen, durch Cl'-Ionen einen weniger großen, aber doch merklichen Rückgang, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich, wo unter I die Verdünnung, unter II die molekulare Leitfähigkeit des Kaliumsalzes, unter III die des zugesetzten Stoffes, unter IV die Summe von II und III, unter V die beobachtete Leitfähigkeit und unter VI die Differenz zwischen der berechneten und gefundenen Leitfähigkeit verzeichnet ist.

		$Hg(SO_3K)_2 + 1KOH$			
I	II	III	IV	V	VI
32	194,6	228,9	423,5	324,7	98,8
512	239,0	231,2	470,2	378,4	91,8
		$Hg(SO_3K)_2 + 2KOH$			
32	194,6	461,4	656,0	506,9	149,1
512	239,0	457,6	696,6	586,2	110,4
		$Hg(SO_3K)_2 + 2KCl$			
32	194,6	261,0	455,6	410,9	44,7
512	239,0	291,2	530,2	494,7	35,5

Die Untersuchung Barths zeigte, daß dieser Rückgang auf der teilweisen Bildung neuer Salze, nämlich des hydroxylquecksilbersulfonsauren und des chlorquecksilbersulfonsauren Salzes beruht, so daß in den obigen Flüssigkeiten folgende Gleichgewichtszustände anzunehmen sind:

$$1.\quad Hg<{}^{SO_3Na}_{SO_3Na} + NaOH \rightleftarrows Hg<{}^{OH}_{SO_3Na} + Na_2SO_3$$

$$2.\quad Hg<{}^{SO_3Na}_{SO_3Na} + NaCl \rightleftarrows Hg<{}^{Cl}_{SO_3Na} + Na_2SO_3.$$

Barth gelang es auch, die Salze der Chlorquecksilbersulfonsäure im festen Zustande zu fassen:

Kalium- und Ammonium-Chlorquecksilbersulfonat erhält man beim Erkalten der heiß gesättigten Lösungen gleichmolekularer Mengen von Quecksilberchlorid und der entsprechenden Sulfate als breiartigen Niederschlag von langen, feinen, zu Büscheln vereinigten Blättchen und Nadeln von der Zusammensetzung $Hg{}^{Cl}_{SO_3K}$ resp. $Hg{}^{Cl}_{SO_3NH_4}$; das schwer rein darzustellende Natriumsalz kristallisiert mit 1 Molekül Wasser. Mit Bariumchlorid geben die Lösungen der Salze einen weißen Niederschlag, dem annähernd die Zusammensetzung $(ClHgSO_3)_2Ba$, $BaSO_3$, $3{,}5H_2O$ zukommt.

Das in der Lösung von $Hg(SO_3K)_2 + n\,KOH$ wohl sicher vorhandene hydroxylquecksilbersulfonsaure Salz im festen Zustande zu fassen, gelang nicht. Statt dessen wurde beim Behandeln des Kalium- resp. Natriumsalzes der Chlorquecksilbersulfonsäure mit Kali oder Natron ein Kondensationsprodukt resp. ein Anhydrid der vermuteten Salze:

$$O<{}^{HgSO_3K}_{Hg\cdot SO_3\cdot HgSO_3K} \quad \text{resp.} \quad O<{}^{Hg\cdot SO_3Na}_{Hg\cdot SO_3Na},$$

wenn auch in nicht ganz reinem Zustande gewonnen. Die Bildung dieser Salze ist aus dem zuerst entstehenden: $Hg<{}^{OH}_{SO_3K(Na)}$ unschwer zu erklären. (Näheres s. Barth, l. c.)

Auch von der selenigen Säure: $H\cdot SeO_2\cdot OH$ scheinen ähnliche quecksilberhaltige Komplexe zu existieren, in denen die $Hg^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration ebenfalls enorm klein ist. So kann man eine Lösung von gelbem Mercurioxyd in wässriger seleniger Säure mit einem großen Überschuß von OH'-Ionen versetzen, ohne daß eine Ausscheidung von Oxyd erfolgt. (H. Ley, unveröff. Beobachtung.)

h) **Mercurisulfat** scheint nur sehr geringe Neigung zur Komplexsalzbildung zu besitzen. Es sind die Salze beschrieben:

$3HgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 2H_2O$, große, farblose, monokline Kristalle, welche aus $HgSO_4$ und K_2SO_4 erhalten werden (Hirzel[416]).

$3HgSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 2H_2O$, große, monokline Kristalle (Fourcroy[417]).

Von Interesse sind die von Ditte[417] entdeckten Verbindungen des Mercurisulfats mit Chlor- und Bromwasserstoff, feste Stoffe, die ohne Zersetzung geschmolzen und sublimiert werden können. Es handelt sich anscheinend um Verbindungen, die im festen Zustande einen verhältnismäßig hohen Grad der Komplexität aufweisen, d. h. geringen HCl- resp. HBr-Dampfdruck besitzen, in verdünnter wässriger Lösung jedoch zerfallen.

$HgSO_4 \cdot HCl$, durch Überleiten von HCl über mäßig erwärmtes, trockenes $HgSO_4$ oder durch Lösen von $HgSO_4$ in konzentrierter HCl zu erhalten, Kristalle.

$HgSO_4 . HBr$, Kristalle (Ditte l. c.).

$HgSO_4 \cdot 2HCl$, Kristalle, sehr zerfließlich.

$HgSO_4 \cdot 2HCl \cdot H_2O$, beim Erhitzen von $HgCl_2$ in konzentrierter H_2SO_4 entstehend, Baskerville.[418]

i) **Mercurinitrit** bildet wie viele andere Metallnitrite mit den Nitriten der Alkalien Komplexsalze, welche in wässriger Lösung sehr wahrscheinlich das durch schwach gelbliche Färbung ausgezeichnete Ion $Hg(NO_2)_3'$ resp. $Hg(NO_2)_4''$ enthalten.

Das von Lang[419] beschriebene Salz hat nicht die Zusammensetzung $K_2Hg(NO_2)_4$, sondern ist nach Rosenheim und Oppenheim[420] $K_3(Hg(NO_2)_5) H_2O$. Es entsteht beim Behandeln von festem Mercurinitrat mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumnitrit in Form gelblich gefärbter rhombischer Kristalle die sich leicht in Wasser lösen. Messungen des letzteren s. bei Fock.[428]

$KHg(NO_2)_3$ wurde von Rosenheim (l. c.) aus den Mutterlaugen des vorigen Salzes erhalten, von welchem es sich durch eine hellere Färbung unterscheidet.

$Na_2Hg(NO_2)_4$ hellgelbe, sehr hygroskopische Prismen. Durch heißes Wasser wird das Salz unter Abscheidung von Quecksilber und Quecksilberoxyd zersetzt (Rosenheim und Oppenheim, l. c.).

k) **Mercurinitrat** zeigt zufolge der großen Elektroaffinität des NO_3-Ions anscheinend nur geringe Tendenz zur Komplexsalzbildung. Über ein Doppelsalz mit Mercuronitrat: $Hg_2O \cdot 2HgO \cdot N_2O_5$, welches als gelbe Salzmasse beschrieben wird, die u. a. durch langsame Oxydation von Mercuronitrat entstehen soll, s. Gerhardt[422], Brooks.[423] Von Preuß[424] wurden durch Lösen von Halogensilber in starker Mercurinitratlösung die Salze $2AgBr \cdot Hg(NO_3)_2$ und $2AgJ \cdot Hg(NO_3)_2$ erhalten (s. auch Morse[275]).

Über Verbindungen des Mercurinitrats mit den Oxyden zweiwertiger Metalle, welche aus den betr. Metallnitraten durch Einwirkung von Quecksilberoxyd entstehen, s. Mailhe.[425]

$Hg(NO_3)_2 \cdot ZnO \cdot H_2O$, kristallinischer Niederschlag.

$Hg(NO_3)_2 \cdot CdO \cdot 3H_2O$, weißer, kristallinischer Niederschlag.

$Hg(NO_3)_2CuO$, blaue quadratische Prismen, die durch Wasser leicht zersetzt werden.

Analoge Salze wurden mit NiO und CoO erhalten.

Mercurioxalat bildet Doppelsalze vom Typus $(NH_4)_2Hg(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$. Ihre starke Komplexität ist durch Gefrierpunkts- etc. Messungen von Roloff[305a]), durch das Fehlen der meisten $Hg^{\cdot\cdot}$-Reaktionen, durch nur partielle Fällbarkeit

von Ba¨-Salzen (Schäfer und Abegg[215a])), also Fehlen freier Oxalat-Ionen, wie durch starke Löslichkeit von HgO in Alkalioxalat unter Auftreten basischer Reaktion (Abegg[215a])) festgestellt. Die Messung der betreffenden Konstanten steht noch aus. Über die Stabilität gegen Licht vergl. S. 628.

Im einleitenden Teile wurde auf die große Neigung des Metalls, Quecksilberkohlenstoff- und Quecksilberstickstoffverbindungen zu bilden, hingewiesen. Es sollen jetzt genauer die anorganischen

Stickstoffquecksilberverbindungen abgehandelt und unter diesem Namen die Verbindungen der anorganischen Quecksilbersalze mit Ammoniak, Hydrazin etc. zusammengefaßt werden. Nur in wenigen Fällen ist man über die Natur dieser viel untersuchten Stoffe völlig im klaren, da wegen der Unlöslichkeit derselben in bekannten Solventien Molekulargewichtsbestimmungen nicht ausgeführt werden konnten und andere physikalisch-chemische Untersuchungen darüber nicht vorliegen. Zur Beurteilung der Konstitution dieser Verbindungen ist man deshalb auf rein chemische Versuche angewiesen, deren konstitutionsbeweisende Kraft manchmal recht bedenklich erscheint (vergl. Hofmann[426]), Pesci[427])).

Zur Existenz der Mercuroaminverbindungen. Nur die Mercuriverbindungen sind nach allen bisherigen Erfahrungen in hervorragendem Maße befähigt, mit Ammoniak und verwandten Basen einheitliche, wohldefinierte Verbindungen zu bilden, während von Mercuroverbindungen anscheinend nur das Hydrazinsalz: $N_2H_4 \cdot Hg_2(NO_3)_2$ (s. S. 672) bekannt ist. In der Regel tritt bei der Reaktion zwischen Aminen- und Mercurosalzen (z. B. zwischen Pyridin und Mercuronitrat) eine Spaltung des Mercuromoleküls: Hg_2 ein, so daß das Endprodukt der Reaktion ein Gemisch der Mercuriaminverbindung und metall. Quecksilber darstellt. Hiermit stehen alle Beobachtungen im Einklang: fast alle aus Mercurosalzen und Aminen in wässriger Lösung oder auch bei Wasserausschluß dargestellten Substanzen sind von schwarzer Farbe, auch läßt sich in ihnen das Metall in feinster Verteilung nachweisen.

Wird z. B. der aus Mercurochlorid und wässrigem Ammoniak erhaltene schwarze Niederschlag in trockenem Zustande in dünner Schicht auf Glas ausgebreitet, so wird er an Gewicht leichter und nimmt nach Verlauf einiger Tage eine weiße bis grauweiße Farbe an, der verbleibende Rest erweist sich als unschmelzbarer Präzipitat, auch der Gewichtsverlust stimmt annähernd mit dem unter der Annahme berechneten überein, daß aus dem ursprünglich vorhandenen Gemisch ($Hg + HgClNH_2$) das Quecksilber entwichen ist. Ähnliches gilt von dem sog. Quecksilberchlorür-Ammoniak H. Roses[428]) (s. a. Isambert[429])), dem Einwirkungsprodukt von gasförmigem Ammoniak auf festes Kalomel, das nach Barfoed ebenfalls ein durch Salmiak verunreinigtes Gemenge von Quecksilber und Präzipitat darstellt. In dieselbe Kategorie gehört der sog. Mercurius solubilis Hahnemanni, aus Mercuronitrat und Ammoniak erhalten, dem ein gewisses historisches Interesse zukommt. Lit. hierüber z. B. C. G. Mitscherlich[430]), Pagenstecher[431]), Rammelsberg.[442]) Über ein angebliches Quecksilberfluorür-Ammoniak s. Finkener.[433])

Nach Barfoed[434]), dem man eine eingehende Untersuchung dieser Verhältnisse verdankt, scheinen allgemein die aus Mercurosalzen und Ammoniak erhaltenen dunklen Niederschläge Gemische aus Quecksilber und den entsprechenden Mercuriammoniakverbindungen darzustellen, weshalb eine genaue

Registrierung aller mit Mercurosalzen und Ammoniak angestellten Versuche unzeitgemäß erscheint.

Die Reaktionen zwischen Mercurosalzen und Aminen sind an der Hand des Massenwirkungsgesetzes leicht zu verstehen:

Der bei den Mercurosalzen bestehende Gleichgewichtszustand (s. Hg_2Cl_2):

$$Hg_2Cl_2 \rightleftarrows Hg + HgCl_2$$

wird durch Zusatz von Amin (z. B. NH_3) unter Bildung einer Mercuriaminverbindung, z. B. $Hg(NH_3)_2Cl_2$ (s. u.) gestört, indem die aktive Masse des $HgCl_2$ fast auf Null sinkt. Bei großer Menge der Base muß deshalb die Spaltung des Hg_2Cl_2 im Sinne des oberen Pfeils sehr weitgehend erfolgen.

Übersicht über die Mercuristickstoffverbindungen. Trotz vieler Arbeiten sind die Ansichten über die Konstitution der Verbindungen zurzeit noch geteilt. Nach der Auffassung von Rammelsberg[435]), der besonders Pesci[436]) durch seine Arbeiten eine Stütze zu geben versucht hat, existiert nur ein einziger Typus von Mercuriammoniumsalzen, nämlich: $Hg_2N—X$, vom Dimercuriammoniumhydroxyd Hg_2NOH sich ableitend. Die Salze des Dimercuriammonhydroxyds, z. B. Hg_2NCl, bilden mit größter Vorliebe mit anderen Ammoniumverbindungen Doppel- resp. Komplexsalze, z. B.

Hg_2NCl, NH_4Cl: unschmelzbarer Präzipitat,
$Hg_2NCl, 3NH_4Cl$: schmelzbarer Präzipitat,
$(Hg_2N)_2SO_4, 3(NH_4)_2SO_4, 4H_2O$,
$Hg_2NNO_3, 3NH_4NO_3$ usw.

Demnach wäre der unschmelzbare Präzipitat als Komplexsalz mit den Ionen $NH_4^{\cdot}$ und $(Hg_2NCl_2)'$ zu betrachten. Mit dieser Auffassung scheinen die Löslichkeitsverhältnisse des Körpers nicht im Einklang zu stehen. Bei einem Ammoniumsalz einer komplexen Säure $H(Hg_2NCl_2)$ sollte man eine weit größere Löslichkeit erwarten, als sie dem unschmelzbaren Präzipitat eigen ist. Aus demselben Grunde ist auch die obige Doppel- resp. Komplexsalzformel für den schmelzbaren Präzipitat wenig wahrscheinlich.

Nach anderen Untersuchungen scheinen vielmehr drei Klassen von Quecksilberammoniakverbindungen zu existieren:

I. Quecksilber-Amine entstanden durch Einlagerung von NH_3, N_2H_4, Pyridin usw. in das Molekül eines Quecksilberhaloids (nicht Quecksilbersauerstoffsalzes, welche meistens Verbindungen der 3. Klasse bilden). Ihre Formel ist demnach:

$Hg[Amin]_nX_2$, Amin $= NH_3$, Pyridin, N_2H_4, CH_3NH_2 usw.
$X = Cl$, Br, J, CN (höchstwahrscheinlich nicht F.).

II. Amidomercuriverbindungen, vom NH_3 resp. N_2H_4 usw. derivierend, indem ein oder mehrere Atome H des Amins durch den einwertigen Rest $(HgX)'$, $X =$ Halogen, Cyan usw. ersetzt sind.

III. Mercuriammoniumverbindungen. Diese leiten sich von Ammoniumverbindungen (NH_4X) entweder dadurch ab, daß zwei H-Atome durch die einwertigen Gruppen $(HgOH)'$ ersetzt, — Millonsche Base und deren Entwässerungsprodukte — oder indem vier Atome Wasserstoff durch zwei Hg-Atome substituiert sind (Pescis Dimercuriammonverbindungen).

Wenn auch einigen der vielen unten beschriebenen Verbindungen nach genaueren Untersuchungen eine andere Konstitution wird zuerteilt werden müssen, so wird vorläufig die gegebene Einteilung vorteilhaft gebraucht werden, um die Übersicht über das große Heer dieser Verbindungen etwas zu erleichtern.

Es sei zunächst eine kurze Charakteristik der drei Gruppen gegeben und es seien die Konstitutionsformeln diskutiert.

I. Mercuriamine und Verwandte. Da alle Schwermetallsalze ohne Ausnahme die Tendenz zur Addition von NH_3 und anderen Basen besitzen, indem im Sinne der Wernerschen Theorie[437]) Koordinationsstellen des Metallatoms durch die addierten Stoffe besetzt werden, so sind auch a priori bei Mercurisalzen derartige sog. Molekülverbindungen vom Typus $Hg\begin{bmatrix} NH_3 \\ Pyr \\ NH_2R \end{bmatrix}_n X_2$ denkbar. Sie entstehen aus den Mercurihalogenen durch Einwirkung von überschüssigem Ammoniak. Bemerkenswert ist der Einfluß der Natur des Halogens auf die Beständigkeit der Verbindungen. Bei den Verbindungen $Hg(NH_3)_2X_2$ (X = Halogen) nimmt in der Reihe J, Br, Cl, d. h. mit steigender Elektroaffinität des Anions, die Beständigkeit des Ammoniakats ganz beträchtlich zu. Während bei der Jodverbindung: $Hg(NH_3)_2J_2$ die Tension des Ammoniaks sehr merklich ist, wird von der analogen Cl-Verbindung kein Ammoniak abgegeben. Über ähnliche Beobachtungen an anderen Halogeniden, z. B. des Palladiums, s. Abegg und Bodländer.[438])

Die wichtigste Verbindung dieser Kategorie ist der sog. schmelzbare Präzipitat. Außer der Formel eines Diaminomercurichlorids: $Hg(NH_3)_2Cl_2$ wird der Verbindung von Rammelsberg (l. c.) die eines Doppelsalzes von Dimercuriammoniumchlorid + Salmiak: $Hg_2NCl, 3NH_4Cl$ zugeschrieben, welcher Auffassung Pesci beigetreten ist. Die gleichartige Bindung der Stickstoffatome, entsprechend der ersten Formel sucht Hofmann, l. c. durch die Beobachtung zu beweisen, daß der schmelzbare Präzipitat beim Behandeln mit 20prozentiger Kalilauge in der Hitze allen Stickstoff als Ammoniak verliert. Diesem stehen die Beobachtungen von Pesci, l. c. gegenüber, wonach der Präzipitat mit 20prozentiger Lauge in der Kälte sowie unter Einwirkung verdünnter Lauge fast genau $^3/_4$ seines N abgibt, wodurch eine verschiedenartige Bindung des N dargetan werden soll entsprechend der Doppelsalzformel. Mit letzterer Formel unvereinbar scheint jedoch die große Schwerlöslichkeit des schmelzbaren Präzipitats zu sein, die in diesem Maße bei anderen Ammoniumdoppelsalzen nicht beobachtet wurde (s. die Bemerkungen beim unschmelzbaren Präzipitat). Für die Formel: $Hg(NH_3)_2Cl_2$ spricht nach Hofmann ganz besonders die Existenz eines äthylierten Analogons: $Hg(NH_2C_2H_5)_2Cl_2$. Zugunsten der Einlagerungsformel führt Hofmann ferner noch den leichten Zerfall des Moleküls im Sinne der Gleichung: $Hg(NH_3)_2Cl_2 = HgCl_2 + 2NH_3$ an, der durch verschiedene Reagenzien (s. spezieller Teil) ziemlich glatt erfolgt.

Man findet auch die Ansicht ausgesprochen, daß im schmelzbaren Präzipitat das Chlorid eines Mercuridiammoniums: $Hg\begin{cases} \overset{v}{N}H_3Cl \\ \overset{v}{N}H_3Cl \end{cases}$ vorliege (s. z. B. Ostwald, Grundlinien S. 680). Hiernach sollen die beiden Ammoniakmoleküle nicht Koordinationsstellen (im Sinne Werners) des Quecksilberatoms besetzen, sondern es soll eine quecksilbersubstituierte Ammoniumverbindung vorliegen. Speziell bevorzugen Hofmann und Marburg (l. c.) diese Auffassung für das sehr beständige Chlorid dieser Reihe $Hg(NH_3)_2Cl$, während sie in dem analogen leicht zur Abgabe von Ammoniak geneigten Jodid mehr eine Koordinationsverbindung erblicken. Zuverlässige Methoden

zur Prüfung dieser Ansichten fehlen noch; wir wollen die Ammoniumformel nicht weiter diskutieren.

II. Amidoquecksilberverbindungen. Als typischer Repräsentant der quecksilbersubstituierten Ammoniake wurde schon früher der sog. unschmelzbare Präzipitat angesehen und ihm schon von Kane die Formel: $HgCl \cdot NH_2$ zuerteilt. Von Rammelsberg und Pesci wurde dieser alten Formel diejenige eines Doppelsalzes von Dimercuriammoniumchlorid + Salmiak: Hg_2NCl, NH_4Cl gegenübergestellt.

Ein strenger Beweis für die Richtigkeit der einen oder anderen Formel kann ebensowenig wie im früheren Falle erbracht werden. Gegen die Formel von Rammelsberg-Pesci spricht nach Hofmann die Existenz eines Körpers $H \cdot N \cdot C_2H_5 \cdot HgCl$, den Hofmann als äthyliertes Analogon des unschmelzbaren Präzipitats auffaßt. Die gleichartige Bindung des Stickstoffs zugunsten der Formel eines Amidoquecksilberchlorids glaubt Hofmann (l. c.) dadurch bewiesen zu haben, daß der Präzipitat, mit überschüssiger, starker Kalilauge erhitzt, allen Stickstoff als Ammoniak abgibt, ein Versuch, mit dem sich jedoch schwerlich Konstitutionsverschiedenheiten so feiner Art entscheiden lassen dürften, um die es sich hier handelt.

Gegen die Berechtigung der Rammelsberg-Pescischen Doppel- resp. Komplexsalzformel läßt sich wie beim vorigen Körper die große Schwerlöslichkeit des unschmelzbaren Präzipitats ins Treffen führen. Bei einem Ammoniumsalz einer komplexen Säure: $H(Hg_2NCl_2)$, $NH_4(Hg_2NCl_2) = NH_4Cl, Hg_2NCl$ sollte man sich nach allen Analogien eine weit größere Löslichkeit erwarten, als sie dem unschmelzbaren Präzipitat eigen ist.

III. Mercuriammoniumverbindungen, Millonsche Base usw. Noch weniger übersichtlich ist die Theorie dieser dritten Klasse von Mercuristickstoffverbindungen. Nach Rammelsberg-Pesci liegt allen Verbindungen dieser Gruppe die Base $NHg_2 \cdot OH$ zugrunde, deren Chlorid sie auch als den einen Bestandteil des schmelzbaren und unschmelzbaren Präzipitats auffassen. Diese Base soll mit 2 Mol H_2O die sog. Millonsche Base: $NHg_2OH \cdot 2H_2O$ bilden, während ihre Salze nach dem Schema: $NHg_2X \cdot H_2O$ aufgebaut sein sollen. Nach älteren Untersuchungen von Kane usw., sowie besonders nach sehr überzeugenden, neueren von Hofmann bilden jedoch die beiden Wassermoleküle einen Bestandteil des quecksilberhaltigen Kernes der Base und spielen nicht — wie die anderen Autoren meinen — die Rolle von Kristallwasser. Die Base ist demnach als ein Dioxydimercuriammoniumhydroxyd aufzufassen: $\begin{matrix} HOHg \\ HOHg \end{matrix} > \overset{V}{N}H_2 \cdot OH$.

Beim Aufbewahren über Ätzkali verliert die Base zunächst 1 Mol H_2O, ein Vorgang, der von Hofmann als intramolekulare Anhydrisierung im Sinne der Formel:

$$(HOHg)_2NH_2 \cdot OH = H_2O + O < \begin{matrix} Hg \\ Hg \end{matrix} > NH_2 \cdot OH$$

aufgefaßt wird. Eine solche Anhydrisierung tritt auch bei der Bildung von Salzen aus der Millonschen Base ein, so daß diese auf das Schema

$$O < \begin{matrix} Hg \\ Hg \end{matrix} > NH_2X \quad (X = \text{Halogen, } NO_3 \text{ usw.})$$

bezogen werden müssen.

Durch Erhitzen im NH_3-Strom lassen sich aus der Millonschen Base 2 Moleküle H_2O entfernen; es resultiert eine explosive Verbindung: NHg_2OH,

für welche Hofmann die Konstitution: $HO \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup Hg \\ \diagdown Hg \end{smallmatrix}$ annimmt. Mit dieser zweiten Anhydrisierung ist eine durchgreifende Änderung in der Konstitution des Stoffes eingetreten; konform damit hat sich auch der Charakter völlig geändert: die Verbindung hat auffallend explosive Eigenschaften erhalten und, vor allem, ist die basische Natur der Stoffe verschwunden; es gelang Hofmann nicht, aus dem zweiten Entwässerungsprodukt der Millonschen Base Salze vom Typus: $NHg_2 \cdot X$ darzustellen. Beweisend für die ältere Auffassung, wonach die Salze der Millonschen Base die Elemente des Wassers im quecksilberhaltigen Kern, nicht in loser Bindung als Kristallwasser enthalten, ist nach Hofmann auch die Tatsache, daß das Chlorid und die meisten anderen Salze der Millonschen Base: $(Hg_2O)NH_2X$ selbst bei 125° im NH_3-Strom kein Wasser entlassen, während erst bei 180° unter totaler Zersetzung der Verbindungen eine Wasserabspaltung erfolgt.

Weiterer Aufklärung bedürftig scheint die Frage nach der Existenz von wasserfreien Salzen, der Formel: NHg_2X entsprechend. Während Pesci (l. c.) die Darstellung einer Reihe von Salzen gelang, konnten Hofmann und Marburg (l. c.) nur ein wasserfreies Nitrat: $NHg_2 \cdot NO_3$ darstellen; alle Versuche, ein Chlorid und Bromid gleicher Konstitution zu erhalten, gingen fehl, indem entweder Gemische mehrerer Salze oder Verbindungen der Millonschen Base resultierten, s. auch Ray.[439])

Nach Hofmann und Marburg gelingt es ferner nicht, das explosive Dimercuriammoniumhydroxyd noch weiter zu anhydrisieren, so daß die Existenz des von Weyl[400]) beschriebenen Oxyds: $(NHg_2)_2O$, das sich nach der Gleichung: $2NHg_2OH = H_2O + (NHg_2)_2O$ gebildet haben soll, höchst fragwürdiger Natur ist.

Was die Bildung der Quecksilberstickstoffverbindungen betrifft, so scheint folgende Regel von ziemlich allgemeiner Gültigkeit zu sein. Die Quecksilberhalogene mit Ausnahme des Fluorids liefern beim Behandeln mit nicht zu konzentriertem Ammoniak event. unter Zusatz von Ammoniumsalzen Verbindungen der 1. oder 2. Klasse, während die Quecksilbersauerstoffsalze (Nitrat, Acetat usw.) sowie das Fluorid unter denselben Bedingungen meistens Salze der dritten Klasse entstehen lassen.

Ihre Erklärung finden diese Reaktionen in der verschiedenen Konstitution der Lösungen der Quecksilberhalogene und Quecksilbersauerstoffsalze. Letztere sind stark hydrolysiert und das durch Hydrolyse erzeugte Quecksilberoxyd wirkt auf Ammoniumsalze weitgehend substituierend, unter Bildung von Komplexen wie: $\begin{smallmatrix} \diagdown \\ - \\ \diagup \end{smallmatrix} \overset{v}{N} \begin{smallmatrix} \diagup HgOH \\ \diagdown HgOH \end{smallmatrix}$ oder $-\overset{v}{N} \begin{smallmatrix} \diagup Hg \\ \diagdown Hg \end{smallmatrix}$, also in ähnlicher Weise, wie diese Base auf viele organische Verbindungen reagiert, d. h. unter Erzeugung beständiger Quecksilberkohlenstoffkomplexe wie $>C<\begin{smallmatrix} HgOH \\ HgOH \end{smallmatrix}$ usw. In ähnlicher Weise wirkt das ebenfalls weitgehend hydrolytisch gespaltene Mercurifluorid; während es bei den Quecksilberhalogenen nur zur Bildung von Anlagerungsprodukten (1. Klasse) kommt oder nur ein Halogenatom entfernt wird unter Bildung einer Verbindung der zweiten Klasse.

I. Mercuriammoniake und verwandte Verbindungen. a) Derivate des Mercurichlorids. $Hg(NH_3)_2Cl_2$, weißer, schmelzbarer Prä-

zipitat, wird erhalten durch tropfenweisen Zusatz von Sublimatlösung zu einem kochenden Gemenge von Salmiak und Ammoniak, solange der Niederschlag sich löst und Kristallisierenlassen beim Abkühlen der Lösung (Mitscherlich.[441]) Nach Weyl[442]) entsteht der Körper auch durch Lösen von Quecksilberchlorid in flüssigem Ammoniak.

Der schmelzbare Präzipitat bildet ein weißes, aus kleinen Rhombendodekaedern bestehendes Pulver, welches beim Erhitzen unter Entwicklung von Stickstoff und Ammoniak zu einer gelblichen Flüssigkeit schmilzt.

Rammelsberg[443]) gibt an, daß beim Kochen des Präzipitats mit Kalilauge nur $^3/_4$ des Gesamtstickstoffs als Ammoniak entweichen. Dieselbe Reaktion wurde eingehender von Hofmann und Marburg[426]), sowie von Pesci[427]) studiert. Nach ersterem gelingt es, durch Destillation mit 20prozentiger Kalilauge den Präzipitat völlig zu zersetzen, indem sämtlicher Stickstoff in Form von Ammoniak entweicht. Nach Pesci wird durch Einwirkung verdünnnter, 2prozentiger Kalilauge in der ersten Stunde 7,76 Proz., der in zweiten 0,3 Proz. Stickstoff als Ammoniak erhalten, d. h. ungefähr $^3/_4$ der Gesamtmenge (9,19 Proz.). Dasselbe Resultat wird erzielt, wenn der Präzipitat bei gewöhnlicher Temperatur mit 2prozentiger Lauge digeriert wird.

Die Tatsache, daß die Verbindung unter Ammoniakentwicklung erst durch konzentrierte Kalilauge und bei höherer Temperatur völlig zersetzt wird, erklärt sich daraus, daß bei dieser Behandlung intermediär Salze der Millonschen Base entstehen, welche dem genannten Agens gegenüber sehr beständig sind.

Es ist wohl ohne weiteres klar, daß durch die genannten Versuche, die rohe Eingriffe in das Molekül darstellen, weder die eine noch die andere Formel bewiesen werden kann.

Der schmelzbare Präzipitat spaltet sich verhältnismäßig leicht in Sublimat und Ammoniak. Wird der Körper unter gekühltem, absolutem Alkohol eine Stunde lang mit nitrosen Dämpfen behandelt, so entsteht ein Doppelsalz: $HgCl_2 \cdot NH_4NO_3$. Die leichte Spaltung in dem angedeuteten Sinne zeigt sich auch charakteristisch beim Behandeln des Präzipitats mit Diazoniumbenzolsulfonsäure, wobei eine Verbindung von 1 Mol Sublimat mit 2 Molen dieser Säure gebildet wird: $HgCl_2 \cdot 2(C_6H_4N_2SO_3)$ (Hofmann und Marburg[426])). Der schmelzbare Präzipitat wird mit Leichtigkeit von verdünnter Salpeter- und Schwefelsäure, sowie von Essigsäure gelöst. Im trockenen Zustande hält sich der Körper sehr lange unverändert, bei Gegenwart von Wasser tritt selbst bei gewöhnlicher Temperatur sofort alkalische Reaktion ein, die von Ammoniakentwicklung herrührt, die Zersetzung ist aber auch bei Siedetemperatur unvollständig.

Mit $ZnCl_2\ 2NH_3$ bildet der schmelzbare Präzipitat Doppelverbindungen: $HgCl_2 \cdot 2ZnCl_2 \cdot 6NH_3 \cdot 0{,}5\ H_2O$ und $HgCl_2 \cdot 4ZnCl_2 \cdot 10NH_3 \cdot 2H_2O$ (André[444])). Nach allem ist die aktive Masse des freien NH_3 in den Verbindungen ziemlich groß.

Die einheitliche Natur anderer Ammoniakate, die dieser Klasse anzugehören scheinen, wie

$HgCl_2 \cdot NH_3$ ist noch nicht genügend aufgeklärt (Pesci[445])).

Verbindungen des Sublimats mit substituierten Ammoniaken. $HgCl_2 \cdot NH_2 \cdot C_2H_5$, durch Einwirkung von Äthylamin auf Quecksilberchlorid in verdünnter alkoholischer Lösung gewonnen (Köhler[446]), Hofmann und Marburg[426])).

$HgCl_2 \cdot 2NH_2C_2H_5 = Hg(NH_2C_2H_5)_2Cl_2$ stellt das äthylierte Analogon des schmelzbaren Präzipitats dar und entsteht nach Hofmann und Marburg (l. c.), wenn eine alkoholische Lösung von Mercurichlorid mit flüssigem reinem Äthylamin versetzt wird. Der ausfallende, weiße Niederschlag wird aus heißem Alkohol umkristallisiert. Weiße Blättchen, die bei 185° unter Zersetzung schmelzen.

$HgCl_2 \cdot NH(CH_3)_2$. Aus den gemischten alkoholischen Lösungen der Komponenten fällt ein weißer, amorpher Niederschlag aus, der aus siedendem Alkohol in Form perlmutterglänzender Blättchen gewonnen wird. Schm.-P. 172° (Hofmann und Marburg, l. c.).

$3HgCl_2 \cdot 2N(CH_3)_3$. Aus Trimethylamin und Sublimat in alkoholischer Lösung als kristallisierte Masse erhalten (Hofmann und Marburg, l. c.).

Hydrazinhydrat bildet mit Sublimat in alkoholisch ätherischer Lösung die weiße Verbindung: $HgCl_2 \cdot N_2H_4$.

In wässrig alkalischer Lösung reduziert Hydrazin fast alle Quecksilberverbindungen in wenigen Augenblicken; man kann diese Base mit überschüssigem Quecksilberoxyd sogar quantitativ in Stickstoff überführen (Hofmann und Marburg).

Mit Pyridin, $C_5H_5N(=Py)$, bildet Sublimat u. a. folgende Verbindungen:

$Py_2 \cdot (HgCl_2)_3$, weiße, nadelförmige Kristalle (Monari[447]), Pesci[448])).

$Py \cdot (HgCl_2)$, weiße, seideglänzende Nadeln, welche bei 110° erweichen und bei 180° schmelzen (Lang[449]), Pesci, l. c.)

$Py_2 \cdot (HgCl_2)$, Nadeln aus Pyridin, Schm.-P. 108° (Pesci, l. c.; s. a. Roscoe und Schorlemmer, Lehrb. 7. Band).

b) Derivate des Mercuribromids. Das dem schmelzbaren Präzipitat entsprechende Bromprodukt scheint noch nicht bekannt zu sein. Nach Rose[450]) absorbiert geschmolzenes Mercuribromid etwas weniger als 1 Mol NH_3.

Mit Hydrazin entsteht die Verbindung: $N_2H_4 \cdot HgBr_2$ (Hofmann und Marburg, l. c.) mit Pyridin: $Py_2 \cdot HgBr_2$ (Pesci, l. c.).

c) Verbindungen des Mercurijodids. $HgJ_2 \cdot 2NH_3$, die dem schmelzbaren Präzipitat analoge Jodverbindung entsteht durch Absorption von gasförmigem Ammoniak durch Mercurijodid (Rose[450])), durch Einleiten des Gases in eine benzolische Lösung von Quecksilberjodid (Colson[451])) oder wenn flüssiges Ammoniak auf das feste Salz einwirkt (Weyl[442])).

Der Körper bildet je nach der Darstellung eine weiße, kristallinische Masse oder lange, weiße Nadeln; aus NH_3haltigem Äther läßt er sich umkristallisieren. An der Luft sowie in Berührung mit Wasser zersetzt er sich in die Komponenten. Nach François[452]) zeigt dieses Ammoniakat folgende Dissoziationsdrucke:

Temp.	Druck in mm Hg	Temp.	Druck in mm Hg
0°	8	55	219
25	37	65	362
35	72	75	601
45	130	80	732

Wird bei 15° Ammoniak entzogen, so sinkt der Druck auf 2 mm, wo er konstant bleibt, die entzogene Ammoniakmenge ist $^1/_3$ der ursprünglich gebundenen, so daß $Hg_3(NH_3)_4J_6$, ein weißes Pulver, zurückbleibt; dieses zerfällt in HgJ_2 und NH_3 und zeigt folgende Dissoziationsdrucke:

Temp.	15	25	35	45	55	65	75	85	95
Druck in mm Hg	1	2	3	6	12	23	39	65	107

Mit $CuJ_2 \cdot 2NH_3$ bildet das Jodid folgende Doppelverbindungen (Jörgensen[453])).

$HgJ_2 \cdot CuJ_2 \cdot 4NH_3$, durch Einwirkung von Quecksilber auf eine alkoholische Suspension von $CuJ_2 \cdot 4NH_3 \cdot J_2$ als blaue Kristallmasse erhalten, die durch Wasser zersetzt wird.

$2HgJ_2 \cdot CuJ_2 \cdot 4NH_3$ entsteht beim Vermischen der Lösungen von $CuSO_4 \cdot 4NH_3$ und K_2HgJ_4 und bildet grüne, glänzende Kristalle.

$HgJ_2 \cdot NH_3$ soll durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Mercurijodid (Rammelsberg[454])) sowie durch Lösen von Quecksilberjodid in konzentriertem wässrigen Ammoniak (Caillot und Corriol[455])) entstehen (s. auch Neßler, Verhalten des Quecksilberjodids zu Ammoniak, Freiburg 1856). Weißes Kristallpulver, das an der Luft Ammoniak verliert. Von Pesci[445]) wird die einheitliche Natur der Substanz bezweifelt. Mit Pyridin vereinigt sich Mercurijodid zu folgenden Doppelverbindungen:

$Py \cdot 2HgJ_2$, Niederschlag (Prescott[456])).

$Py_2 \cdot HgJ_2$, weiße Nadeln. Schm.-P. 97° (Groos[457])).

Mit Hydrazinhydrat gibt das Jodid in alkoholischer Lösung die Verbindung:

$N_2H_4 \cdot HgJ_2$, welche in feinen, glänzenden Nadeln kristallisiert und erheblich beständiger als die entsprechende Chlor- und Bromverbindung ist (Hofmann und Marburg, l. c.).

d) Verbindungen des Mercuricyanids. In ähnlicher Weise wie von den entsprechenden Brom- und Jodkörpern sind vom Mercuricyanid folgende Ammoniakadditionsprodukte erhalten, die anscheinend noch weniger beständig, d. h. leichter zur Abgabe von Ammoniak geneigt sind als die Jodprodukte:

$Hg(CN)_2 \cdot 2NH_3$ resp. $Hg(CN)_2 \cdot 2NH_3 \cdot 0{,}5H_2O$ (Varet[458])), weiße, amorphe Pulver, die an der Luft unter Wasseraufnahme Ammoniak verlieren.

$Hg(CN)_2 \cdot NH_3$ (Rose[450]), Varet[458])).

$Hg(CN)_2\,2NH_3$ bildet mit anderen Ammoniakaten Doppelverbindungen (Varet, l. c.), die vorläufig wenig Interessantes bieten.

Mit Pyridin erhielt Varet[459]) die Verbindung:

$Py_2 \cdot Hg(CN)_2$ in Form weißer Kristallnadeln.

$N_2H_4 \cdot Hg(CN)_2$, weiße, glänzende Nadeln, die bei 126° unter Zersetzung schmelzen (Hofmann und Marburg[426])).

e) Verbindungen der Mercurisauerstoffsäuren. Die Sauerstoffsalze des Quecksilbers gehen mit Ammoniak, wie bereits im einleitenden Teile erwähnt, Verbindungen ein, welche anscheinend meistens der dritten Gruppe zuzuzählen sind. Dagegen sind Verbindungen der genannten Salze mit anderen Basen dargestellt, welche in ihren Eigenschaften den oben beschriebenen Metallammoniaken gleichen.

Nach Hofmann und Marburg[426]) entstehen einige Hydrazinverbindungen der Mercurisauerstoffsäuren beim Vermischen der wässrigen Lösungen von Mercuri- und Hydrazinsalz unter Abspaltung von freier Mineralsäure.

$N_2H_4 \cdot Hg(NO_3)_2$, weißer kristallinischer Niederschlag.

$N_2H_4 \cdot Hg(NO_2)_2$ fällt aus einer Lösung von Kaliummercurinitrit durch wässrige mit Kohlensäure übersättigte Hydrazinhydratlösung als flockiger, weißer Niederschlag, der bald grau wird und im trocknen Zustande spontan verzischt.

$N_2H_4 \cdot HgSO_4$, feinpulvriger, amorpher Niederschlag.

An dieser Stelle sei die interessante Beobachtung von Hofmann und Marburg wiedergegeben, daß auch Mercuronitrat mit Hydrazinnitrat ein Salz: $N_2H_4 \cdot Hg_2(NO_3)_2$ liefert; ein entsprechendes Ammoniaksalz existiert nicht (cf. S. 665).

Schließlich seien noch die von Pesci[460]) dargestellten Pyridinverbindungen erwähnt:

$Py_2 \cdot Hg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$; Nadeln, die sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, zersetzen.

$Py_2 \cdot HgSO_4 \cdot 4H_2O$, Prismen.

II. Amidomercuriverbindungen und Verwandte. Als relativ einfachste Verbindung dieser Reihe, in welcher sicher eine Quecksilberstickstoffbindung anzunehmen ist, kann die

Mercuriimidosulfonsäure: $Hg[N(SO_3H)_2]_2$ betrachtet werden, welche aus dem Bariumsalz $Hg/_2N(SO_3)_2Ba$ durch Einwirkung von Schwefelsäure erhalten und von Berglund[461]) als starke Säure beschrieben wird. Das Metall ist sehr fest gebunden, durch verdünnte Säuren wird die Verbindung nicht zersetzt.

Die Salze der Mercuriimidosulfonsäure sind eingehend von Berglund untersucht.

1. $Hg/_2N(SO_3K)_2$, aus dem „basischen Salze" $KN(SO_3K)_2$ und Sublimat; kristallisiert in Prismen, die wässrige Lösung reagiert neutral. Das leichter lösliche Natriumsalz:

2. $Hg/_2N(SO_3Na)_2 \cdot 2^1/_2H_2O$ gleicht dem vorigen.

3. $Hg/_2N(SO_3)_2Ba \cdot 2^1/_2H_2O$ aus dem Salze 1 und Bariumnitrat; sehr beständig, fast unlöslich in Wasser. Konzentrierte Salpetersäure sowie Salzsäure lösen das Salz.

4. $Hg/_2N(SO_3)_2Sr \cdot 2^1/_2H_2O$, leichter löslich als das Bariumsalz.

Ferner werden noch das Magnesium-, Zink-, Nickel-, Kobalt-, Mangan-, Kupfer- sowie ein basisches Mercurisalz der Mercuriimidosulfonsäure beschrieben.

a) Derivate des Mercurichlorids. $NH_2 \cdot HgCl$, weißer, unschmelzbarer Präzipitat, entsteht durch Fällen einer Quecksilberchloridlösung mit einem geringen Überschuß von Ammoniak (Kane[462])) oder durch Eingießen der Quecksilberchloridlösung in einen großen Überschuß von Ammoniak (Millon[463])) als weißes, ziemlich leichtes Pulver von erdigem, nachher metallischem Geschmack. Beim Erhitzen zersetzt sich der Körper, ohne zu schmelzen unter Entwicklung von N und NH_3 und unter Zurücklassung von Hg_2Cl_2, im wesentlichen zufolge der Gleichung:

$$3NH_2HgCl = N + 2NH_3 + 3HgCl.$$

(Kane, l. c.; Sen[464])).

Beim Erwärmen mit 20prozentiger Kalilauge entweicht nach Hofmann und Marburg[426]) aller Stickstoff als Ammoniak. Wendet man dagegen verdünnte Kalilauge an und läßt man bei niederer Temperatur einwirken, so entweicht nur die Hälfte des Stickstoffs (Pesci[427])). Beim Digerieren mit Wasser verliert der unschmelzbare Präzipitat Chlorammonium und geht in Oxydimercuriammoniumchlorid über: $2NH_2 \cdot HgCl + H_2O = NH_4Cl + OHg_2 \cdot NH_2Cl$. Verdünnte 10prozentige Schwefel- und Salpetersäure löst bei Gegenwart von etwas Ammoniak den Przäipitat leicht auf. Das äthylierte Analogon des unschmelzbaren Präzipitats:

$NHC_2H_5 \cdot HgCl$ entsteht beim Zersetzen von wässrigem Äthylamin mit überschüssiger Sublimatlösung (Köhler[465]), Hofmann und Marburg[426]) in Form perlmutterglänzender Blättchen.

Aus der Existenz dieser Verbindung, die dem unschmelzbaren Präzipitat analoge Zusammensetzung hat, schließen Hofmann und Marburg, daß für die letztere Verbindung die S. 666 erwähnte Formel $NHg_2Cl \cdot NH_4Cl$ ausgeschlossen sei, da ein Äthylammoniumsalz nicht mehr durch zwei Mercuriatome substituiert werden kann.

Auch in das Molekül des Hydrazins lassen sich nach Hofmann und Marburg[426]) quecksilberhaltige Gruppen wie $HgCl^I$, $HgBr^I$ (nicht aber HgJ^I oder $HgCN^I$) einführen.

$N_2H_2 \cdot Hg_2Cl_2$ ($= \frac{ClHg}{ClHg} > N \cdot NH_2$ oder $ClHg \cdot NH \cdot NH \cdot HgCl$, zwischen diesen beiden Formeln konnte nicht unterschieden werden) entsteht aus dem Körper $N_2H_4 \cdot HgCl_2$ (S. 670) durch Schütteln mit Wasser, wobei die weiße Farbe in hellgelb übergeht oder indem man die gemischte wässrige Lösung von Hydrazinsulfat und Sublimat mit Natriumacetat versetzt. Vollkommen trocken explodiert die Verbindung durch Erhitzen, durch Stoß und selbst durch Reibung heftig. Salz- und Salpetersäure lösen leicht, Essigsäure etwas schwieriger, in allen Fällen bleiben kleine Mengen Kalomel im Rückstande. Salzsäure spaltet die Verbindung rückwärts in Hydrazin und Sublimat, woraus geschlossen wurde, daß nicht etwa eine Verbindung des hypothetischen Diimids mit Kalomel vorliegt.

Essigsäureanhydrid wirkt auf den explosiven Körper $N_2H_2Hg_2Cl_2$ unter Bildung einer Quecksilberverbindung eines zweifach acetylierten Hydrazins von der unsymmetrischen Formel:

$HgN \cdot N(COCH_3)_2$, welche ein weißes, amorphes, in allen Säuren leicht lösliches Pulver darstellt. Durch Schwefelwasserstoff läßt sich das Quecksilber abspalten, wodurch das Diacetylhydrazin: $H_2N \cdot N(COCH_3)_2$ entsteht.

b) Derivate des Mercuribromids. $NH_2 \cdot HgBr$, das Analogon des unschmelzbaren Präzipitats wird in ähnlicher Weise wie dieser erhalten und stellt ein weißes, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver dar (Mitscherlich[466]), Löwig[467])).

III. Die Millonsche Base, ihre Entwässerungsprodukte und Salze. $(HOHg)_2NH_2OH$, Dihydroxymercuriammoniumhydroxyd, Millonsche Base, bildet sich durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Quecksilberoxyd. Ältere Lit.: Proust und Plantamour[468]), Kane[469]), Hirzel[470]); ferner s. Rammelsberg.[471]) Nach Hofmann und Marburg[426]), welche die Millonsche Base einer erneuten Untersuchung unterzogen, wird dieselbe zweckmäßig aus einem bei 70° gefälltem Quecksilberoxyd und reinem, wässrigem, kohlensäurefreiem Ammoniak durch 12stündiges Digerieren im Dunkeln, Waschen mit absolutem Alkohol und Äther und Trocknen dargestellt.

Die Base stellt ein hellgelbes, mikrokristallines, aus anscheinend rhombischen Kristallen bestehendes Pulver (Gerresheim[472])) dar, welches sich am Lichte zersetzt und beim Reiben im Mörser verknistert; in Wasser und anderen Lösungsmitteln ist es so gut wie unlöslich. Mit Säuren bildet die Base unter Wasseraustritt Salze; Alkalien wirken in der Wärme unter vollständiger Zersetzung ein. Läßt man die frisch bereitete Base in einer Ammoniakatmosphäre über Ätzkalk vor Licht geschützt stehen, so geht sie unter Verlust eines Moleküls Wasser in die Verbindung:

$OHg_2 \cdot NH_2OH$ über, die ein dunkelgelbes Pulver darstellt, das noch viel lichtempfindlicher ist als die Millonsche Base; beim Erhitzen der Substanz erfolgt ruhige Zersetzung. Der Wasseraustritt ist nach Hofmann wahrscheinlich zwischen den beiden an Quecksilber gebundenen Hydroxyden erfolgt. Mit der Wasserabspaltung haben sich noch andere Eigenschaften der ursprünglichen Base auffallend geändert: so ist die Beständigkeit des Entwässerungsproduktes weit geringer geworden, so daß die Verbindung leicht zum Zerfall in Ammoniak und Quecksilberoxyd geneigt ist, gleichzeitig ist die Dichte erheblich gestiegen von 4,083 (D_{18} der Millonschen Base) auf 7,419 (D_{18} des Entwässerungsprodukts).

Ein anderes Entwässerungsprodukt der Millonschen Base entsteht durch Erhitzen derselben sowie des vorigen Körpers $NHg_2O_2H_3$ im Ammoniakstrom bei 125° (Weyl[440]) und besonders Hofmann und Marburg[426]). Durch diese Behandlung entsteht die Verbindung:

$$NHg_2OH = \left(\begin{matrix} Hg \\ Hg \end{matrix} \!\!>\! N \cdot OH \right),$$

welche ein dunkelbraunes, lockeres, gegen Stoß und Schlag sehr empfindliches Pulver darstellt, das bei 130° mit sehr hellem Knall explodiert. Spez. Gewicht 8,52. An der Luft färbt es sich unter Verlust der explosiven Eigenschaften heller, in verdünnter Salzsäure löst es sich klar auf. Dieselbe Verbindung entsteht nach Hofmann und Marburg durch Erhitzen von trockenem, gelbem Quecksilberoxyd im Ammoniakstrom. Charakteristisch für dieses zweite Entwässerungsprodukt im Gegensatz zum ersten ist, daß die basischen Eigenschaften verschwunden sind.

Ein weiteres Anhydrisierungsprodukt $(NHg_2)O$, welches Weyl[440]) erhalten haben will, konnten Hofmann und Marburg nicht darstellen. Nach letzteren ist auch die Existenz des Nitrids: N_2Hg_3 (Hirzel[473])) sehr zweifelhaft.

Die Salze der Millonschen Base enthalten, wie besonders die Untersuchungen von Hofmann und Marburg dargetan haben, sämtlich ein Molekül Konstitutionswasser und sind deshalb auf den Typus $O\!<\!\begin{matrix} Hg \\ Hg \end{matrix}\!>\!NH_2X$ zu beziehen. Die wichtigsten Darstellungsweisen sind folgende: die Halogenverbindungen der Millonschen Base entstehen:

1. aus den entsprechenden Präzipitaten durch Kochen mit Wasser oder Kalilauge (Pesci[427]));
2. durch Einwirkung von Ammoniak auf die basischen Salze wie $HgCl_2 \cdot HgO$;
3. aus den Komplexsalzen z. B. K_2HgJ_4 durch Einwirkung von Ammoniak bei Gegenwart von OH-Ionen.

Die Sauerstoffsalze der Millonschen Base bilden sich stets, wenn die Mercurisalze mit Ammoniak zusammentreffen. Schließlich können nach Hofmann und Marburg (l. c.) alle Salze durch Digerieren der Base mit verdünnten etwa 6 proz. Lösungen der betreffenden Säuren dargestellt werden.

$OHg_2 : N \cdot H_2Cl$. (Kane[474]), André[475]), Ullgreen[476]), Weyl[442])). Weißes schweres Pulver, aus unschmelzbarem Präzipitat durch 12 stündiges Digerieren mit Wasser bei 60—70° erhalten. Am Lichte färbt es sich grau. Über Schwefelsäure und im Ammoniakstrom bei 125° tritt kein Wasser aus, bei 180° erfolgt totale Zerstörung (Hofmann und Marburg[426])).

$OHg_2 : N \cdot H_2Br$, von Hofmann und Marburg durch Digerieren von Millonscher Base mit 3 proz. Bromwasserstoffsäure im Dunkeln erhalten.

$OHg_2:N \cdot H_2J$ aus dem Chlorid durch Behandeln mit Jodkalium (Rammelsberg[454]), Weyl[440])), durch Fällen einer Lösung von K_2HgJ_4 mit Kalilauge und Ammoniak (Neßlers Reaktion), sowie durch Behandeln von Mercurijodid mit einem großen Überschuß von konzentrierter Ammoniaklösung (allerdings im unreinen Zustande) (Neßler, Verhalten des Quecksilberjodids zu Ammoniak, Freiburg 1856) erhalten.

Das Jodid stellt ein braunes Pulver mit einem Stich ins Purpurrote dar, das bei 128° nur hygroskopisches Wasser abgibt, bei höherer Temperatur unter Luftabschluß zur braunen Flüssigkeit schmilzt und sich weiterhin unter Explosion mit blauem Lichte zersetzt. Kalilauge greift es selbst beim Kochen nicht an.

$OHg_2:N \cdot H_2F$, durch Fällen einer Lösung von Mercurifluorid in Flußsäure mit Ammoniak in Form eines weißen Pulvers erhalten (Finkener[443])).

$OHg_2:N \cdot H_2NO_2$, blaßgelbes Salz von Hofmann und Marburg (l. c.) erhalten, verliert sein Wasser ebenfalls nicht im Ammoniakstrome bei 125°.

$OHg_2:N \cdot H_2NO_3$ entsteht durch Fällung einer verdünnten Mercurinitratlösung mit einem geringen Überschuß von Ammoniak in der Hitze (Soubeiran[477]), Kane[478]), Hofmann und Marburg, l. c.) weißes, körniges Pulver, welches durch Alkalien selbst beim Kochen nicht zerlegt wird. Das Nitrat der Millonschen Base scheint mit Ammoniumnitrat verschiedene Doppelsalze zu bilden, deren genauere Untersuchung jedoch noch aussteht:

$OHg_2:N \cdot H_2NO_3$, NH_4NO_3 (Mitscherlich[479])).

$OHg_2:NH_2NO_3$, $2NH_4NO_3 \cdot H_2O$ (Kane[478])).

Weitere Doppelverbindungen s. in den genannten Abhandlungen.

$OHg_2:NH_2BrO_3$ entsteht auf Zusatz von wenig überschüssigem Ammoniak zu einer wässrigen Lösung von Mercuribromat als gelblichweißer Niederschlag, der beim Erhitzen heftig explodiert. Ein von Millon[480]) beschriebenes Jodat bedarf anscheinend noch einer eingehenden Untersuchung.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Mercurisulfat oder von Quecksilberoxyd auf Ammoniumsulfat scheinen außer dem Sulfat der Millonschen Base:

$(OHg_2:NH_2)_2SO_4$, (Pesci[445])) noch viele andere Verbindungen zu entstehen, deren Konstitution noch fraglich ist. Als ein Doppelsalz des genannten Sulfats und Ammonsulfat kann die Verbindung:

$(OHg_2:NH_2)_2SO_4 \cdot 3(NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$ betrachtet werden, welche Pesci als ein dem schmelzbaren weißen Präzipitat analoges Salz ansieht. Der Körper entsteht beim Eintragen von Mercurioxyd in eine kalte Lösung von Ammonsulfat und Verdunsten der Flüssigkeit in Form feiner Nadeln oder glasglänzender, heller Kristalle, die sich bei 115° unter Abgabe von Wasser zersetzen und in verdünnter Salz- und Schwefelsäure sowie in Chlorammonium löslich sind. Durch Wasser tritt Zersetzung ein, wobei ein Salz von der Zusammensetzung: $3(OHg_2N)_2SO_4 \cdot (NH_2Hg)_2SO_4$ (?) entstehen soll (Schmieder[461]), Pesci[445])). Es wäre übrigens auch möglich, daß die Verbindung: $(OHg_2:NH_2)_2SO_4 \cdot 3(NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$ ein Mercurisulfatammoniak $Hg(NH_3)_2SO_4 \cdot H_2O$, d. h. eine Verbindung der ersten Klasse darstellt.

$(OHg_2:NH_2)_2CO_3$ bildet sich beim Behandeln von Millonscher Base mit Kohlendioxyd und Bicarbonaten sowie durch Einwirkung von $(NH_4)_2CO_3$ auf feuchtes Quecksilberoxyd und stellt ein weißes, schweres Pulver dar, das am Licht rasch grau wird und selbst bei 130° nicht an Gewicht verliert (Millon[482])).

$OHg_2:NH_2CN$ wird nach Hofmann und Marburg[426]) durch Digerieren von $HgO \cdot Hg(CN)_2$ mit einer absolut alkoholischen Ammoniaklösung im

Dunkeln dargestellt. Lebhaft hellgelb gefärbte doppelbrechende, lichtempfindliche Kristallnadeln.

Andere Mercuriammoniumverbindungen. Daß die Existenz von wasserfreien Salzen, die auf den Typus NHg_2X zu beziehen sind, noch nicht ganz sicher ist, wurde schon S. 668 gesagt. Ein anscheinend einheitliches Salz der Formel:

NHg_2NO_3 entsprechend, erhielten Hofmann und Marburg, indem eine verdünnte, etwa zwei Prozent freie Säure enthaltende Mercurinitratlösung mit einem leichten Überschuß von Ammoniak versetzt wurde in Form eines schwach gelbstichigen, weißen Pulvers. Aus Millonscher Base und Salpetersäure wurden hingegen nur wasserhaltige Produkte erhalten. Die von Pesci behauptete Existenz anderer wasserfreier Salze wie NHg_2Br und NHg_2Cl konnten Hofmann und Marburg nicht bestätigen.

Vielleicht gehören dem Typus NHg_2X noch folgende Verbindungen an:

$NHg_2Cl \cdot 4HCl$, welches als weißes, kristallinisches Salz aus dem Nitrit: $2NHg_2 \cdot NO_2 \cdot H_2O$ und HCl entsteht.

$NHg_2Br \cdot 4HBr$, dem vorigen Salze ähnlich (Ray[482a])).

$2NHg_2 \cdot NO_2 \cdot H_2O$ aus Mercurinitrit und NH_3 entstehend (Ray[482a])).

$(NHg_2)_2SO_4 \cdot H_2O$ (Ammoniakturbith) (Fourcroy[483]), Kane[484]), Millon[482]), Schmieder[481])), welches bei der Einwirkung von Ammoniak auf Mercurisulfat unter bestimmten Bedingungen in Form eines schweren, weißen Pulvers oder kristallinischer Krusten entsteht.

Schließlich finde noch das sog. Quecksilberammonium — vielleicht ein Quecksilber-substituiertes Ammonium: $Hg(NH_3)_2$ Erwähnung, welches nach Weyl[485]) durch Einwirkung von Natriumammonium auf Quecksilberchlorid unter Druck als blaue, lebhaft metallglänzende, leicht zersetzliche Flüssigkeit entstehen soll.

Literatur.

1) Brühl, Berl. Ber. **12**, 204, 1879.
2) L. Meyer, Berl. Ber. **12**, 437, 1879.
3) Ztschr. f. Instrum. **8**, 135.
4) Palmaer, Berl. Ber. **32**, 1391, 1899.
5) Crafts, Bull. Soc. chim. Paris **49**, 856.
6) Carls Repertorium **9**, 69.
7) Ztschr. f. Instrum. **7**, 389.
8) Ztschr. f. Instrum. **8**, 135.
9) Rep. der Physik **23**, 236.
10) Philos. Magaz. **17**, 24.
11) Philos. Magaz. **29**, 367.
12) Philos. Magaz. **29**, 501.
13) Am. Chem. Journ. **7**, 60.
14) Ztschr. f. physik. Chem. **33**, 611, 1900.
15) Jaeger, Ztschr. f. Instrum. **12**, 354; Wied. Ann. **48**, 209.
16) Johnstone, Chem. News **59**, 221; Jannasch, Ztschr. f. anorg. Chem. **12**, 143, 1900.
17) Ztschr. f. physik. Chem. **40**, 385, 1902.
18) Ztschr. f. analyt. Chem. **39**, 12, 1900.
19) Am. Chem. Soc. **26**, 300.

20) Lieb. Ann. **110**, 176, 1859.
21) Bull. Soc. Chim. Paris [3] **15**, 862.
22) Ztschr. f. anorg. Chem. **24**, 402, 1902.
23) Ztschr. f. anorg. Chem. **24**, 411, 1900.
24) Marek, Trav. et Mém. **2**, 1—82, 1883.
25) Trav. et Mém. d. Bur. internat. des Poids et Més. **2**, II, 1, 1883.
26) Mém. de l'Acad. **21**, 271.
27) Pogg. Ann. **153**, 440.
28) Soc. phys. de Petersburg 1876. 75. Journ. de phys. **5**, 259.
29) Ausdehnung des Quecksilbers, Dissertation, Halle. 1881.
30) Trav. et Mém. d. Bur. internat. **2**, 1883.
31) Pogg. Ann. Erg. V. 276.
32) Metr. Beitr., herausg. v. d. K. Norm.-Eich.-Kom. **3**, 54, 1881.
33) Ztschr. f. Instrum. **10**, 233, 1890.
34) Atti Acc. Torino, **23**, 1887; Beibl. **12**, 176, 1888.
35) Mém. de l'Acad. **26**, 522.
36) Mém. de l'Acad. **26**, 339; Compt. rend. **50**, 1063; Pogg. Ann. **111**, 402.
37) Wied. Ann. **17**, 193.
38) Journ. Chem. Soc. **49**, 37.
39) Wied. Ann. **63**, 36.
39a) Ztschr. f. phys. Chem. **49**, 95, 1904. Nach Morley sind die von Hertz bei niederen Temp. 0° und 10° ermittelten Werte des Dampfdrucks zu klein.
40) Journ. Chem. Soc. **49**, 37.
41) Öfversigt af K. Wetensk.-Akad. Stockholm 1878, **9**, 3.
42) Pogg. Ann. **159**, 152.
43) Atti d. R. Acad. Torino **3**, 594.
44) Wied. Ann. **36**, 897.
45) Gazz. chim. ital. 25 I, 380.
46) Ann. de chim. [3] **26**, 286.
47) Compt. rend. **25**, 334. Ann. de chim. [3] **24**, 257.
47a) Berl. Ber. **12**, 1426, 1879.
48) Proc. Chem. Soc. **16**, 68.
49) Wied. Ann. **35**, 764.
50) N. Ciment. [3] **23**, 11.
51) N. Ciment. [3] **27**, 204.
52) Pogg. Ann. [2], Beibl. **2**, 273.
53) Wied. Ann. **23**, 447; **31**, 243.
54) Rend. Lincei Roma [4] **1**, I, 258; [5] **1**, I, 383.
54a) Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, 951 u. Zeitschr. f. Elektrochem. **4**, 514.
54b) Zeitschr. f. anorg. Chem. **22**, 347—356, 1900.
54c) Berl. Ber. **31**, 2741, 1898.
54d) Berl. Ber. **35**, 1929, 1902.
55) Lottermoser, Journ. prakt. Chem. (2) **57**, 484, 1898.
56) Berl. Ber. **25**, 1281, 1892.
57) Liebenow, der elektrische Widerstand der Metalle, Knapp, Halle; s. a. Zeitschr. f. Elektrochem. **4**, 515.
58) Werner, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **15**, 1, 1897.
59) Zeitschr. f. anorg. Chem. **15**, 208; **17**, 276; Gazz. chim. ital. **25**, 423.
60) Berl. Ber. **31**, 1904, 2212, 2783, 1898; **32**, 870, 1899; Sand, Berl. Ber. **36**, 3699. 3707 1903; Biilmann, Berl. Ber. **33**, 1641, 1900.
61) K. A. Hofmann, Berl. Ber. **31**, 1908, 2212; H. Ley, Berl. Ber. **33**, 1014.
62) Berl. Ber. **32**, 758, 1899.
63) Berl. Ber. **32**, 1366. 1899; Berl. Ber. **38**, 973, 1905.
64) Zeitschr. f. phys. Chem. **42**, 690, 1903.
65) Abegg und Bodländer, Zeitschr. f. anorg. Chem. **20**, 459, 1899.
66) H. Ley und K. Schaefer, Berl. Ber. **35**, 1311; Zeitschr. f. phys. Chem. **42**, 690.
67) Zeitschr. f. phys. Chem. **27**, 285, 1898.
68) Zeitschr. f. anorg. Chem. **26**, 376, 1901.
69) Werner, Zeitschr. f. anorg. Chem. **15**, 1, 1897.
70) Abegg und Bodländer, Zeitschr. f. anorg. Chem. **20**, 485, 1899.

71) Cl. Immerwahr, Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 477.
72) H. Ley und H. Kissel, Berl. Ber. **32**, 1357, 1899.
72a) Ztschr. f. physik. Chem. **24**, 414, 1897.
73) Journ. f. prakt. Chem. (2) **11**, 261; ferner Thomsen, Thermochemische Untersuchungen. — Anmerkung: Wärmemengen sind entweder in g-Calorien oder in sog. Ostwaldschen Calorien ausgedrückt. Erstere sind durchwegs mit cal, letztere mit K bezeichnet; s. hierüber Nernst, Theor. Chem. 4. Aufl. S. 11; Ostwald, Lehrb. II S. 73.
74) Zeitschr. f. physik. Chem. **2**, 20, 1888.
75) Ann. chim. phys. (5) **3**, 117.
76) Ann. chim. phys. (5) **4**, 503; (5) **29**, 202.
77) Compt. rend. **120**, 997, 1054.
78) Compt. rend. **120**, 1114.
79) Compt. rend. **121**, 398, 348, 499.
80) Ann. chim. phys. (5) **18**, 433.
81) Zeitschr. f. physik. Chem. **27**, 307, 1897.
82) Zeitschr. f. physik. Chem. **14**, 228, 1894.
83) Zeitschr. f. physik. Chem. **35**, 291, 1900.
84) Berl. Ber. **30**, 1557, 1897.
85) Zeitschr. f. anorg. Chem. **26**, 361, 1901.
86) Zeitschr. f. physik. Chem. **34**, 488, 1900; **36**, 385, 1901.
87) Zeitschr. f. physik. Chem. **11**, 466, 1893.
88) Zeitschr. f. physik. Chem. **13**, 577, 1894.
89) Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 477.
90) Zeitschr. f. physik. Chem. **27**, 295, 1898.
91) Helmholtz, Sitzungsber. Berl. Acad. 1882, S. 22.
92) Zeitschr. f. physik. Chem. **17**, 62, 1895.
93) Zeitschr. f. physik. Chem. **24**, 39, 1897.
94) Zeitschr. f. physik. Chem. **47**, 146, 1904.
94a) Wied. Ann. **51**, 203; **65**, 926.
94b) Proc. Roy. Soc. **62**, 132.
95) Wied. Ann. **65**, 926.
96) Wied. Ann. (4) **4**, 123; Zeitschr. f. physik. Chem. **37**, 641, 1901.
97) Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 403, 1887.
98) Zeitschr. f. physik. Chem. **27**, 297, 1898.
99) H. Ley und H. Kissel, Berl. Ber. **32**, 1361, 1899.
100) Journ. f. prakt. Chem. **1**, 303; **3**, 283.
101) Recherches I, 246.
102) Kastners Archiv **16**, 102.
103) Lieb. Ann. **159**, 188, 1871.
104) Jahresber. 1847, 393.
105) Journ. f. prakt. Chem. **79**, 441.
106) Berl. Ber. **14**, 1438, 1881.
107) Ann. chim. phys. [5] **18**, 433.
108) Zeitschr. f. physik. Chem. **7**, 447, 1891.
108a) Zeitschr. f. Elektrochem. **5**, 259.
109) Zeitschr. f. physik. Chem. **28**, 1, 1899.
110) Zeitschr. f. physik. Chem. **41**, 399, 1902.
111) Journ. Chem. Soc. **1889**, 521.
111a) Nimmt man an, daß z. B. $NaHg_6$ (s. Kerp) gelöst ist, so würden als Lösungsmittel nicht 100, sondern $(100 - 6 \times 5{,}31)$ Mol Hg fungieren, d. h. nur 68 Mol; dann wäre die unter ersterer Annahme von Ramsay berechnete Molekulargröße 15,1 mit $\frac{100}{68}$ zu multiplizieren und ergäbe 22,2, d. h. den normalen Wert (Abegg).
112) Zeitschr. f. physik. Chem. **3**, 441, 1889.
113) Zeitschr. f. anorg. Chem. **17**, 284, 1895.
114) Zeitschr. f. anorg. Chem. **25**, 1, 1901.
115) Zeitschr. f. physik. Chem. **27**, 301, 1898.
116) Zeitschr. f. physik. Chem. **17**, 3; **19**, 1; Wied. Ann. **27**, 624.
117) Zeitschr. f. physik. Chem. **7**, 241, 1890.

118) Zeitschr. f. physik. Chem. **29**, 119, 1899.
119) Zeitschr. f. anorg. Chem. **23**, 439, 1900.
120) Zeitschr. f. anorg. Chem. **40**, 385, 1004.
120a) Zeitschr. f. anorg. Chem. **36**, 201, 1901.
121) Journ. Chem. Soc. **53**, 104; **55**, 677; **65**, 1031; Zeitschr. f. physik. Chem. **27**, 123.
122) Gehlens Ann. **5**, 482.
123) Gilb. Ann. **6**, 260.
124) Récherches **1**, 52.
124a) Lieb. Ann. Suppl. **6**, 346, 1868.
125) Ztschr. f. anorg. Chem. **25**, 430, 1901.
126) Ztschr. f. physik. Chem. **5**, 467, 1890.
127) Ztschr. f. anorg. Chem. **17**, 300, 1898. — Ztschr. f. Elektroch. **3**, 308.
127a) Ztschr. f. anorg. Chem. **38**, 213, 1898.
128) Bull. soc. chim. 1896, 834.
129) Récherches **1**, 246.
130) Ztschr. f. Chem. 1864, 720.
131) Journ. f. prakt. Chem. **3**, 283.
132) Kastners. Arch. **16**, 102.
133) Berl. Ber. **9**, 1050, 1876.
134) Gattermann, Praxis d. organ. Chemikers.
135) Ztschr. f. anorg. Chem. **23**, 454, 1900.
136) Compt. rend. **131**, 182.
136a) Ztschr. f. Elektrochem. 1902, 245.
136b) Ztschr. f. anorg. Chem. **34**, 286, 1903.
137) Journ. f. prakt. Chem. **1**, 303.
138) Jahresber. 1847, 393.
138a) Ztschr. f. Elektrochem. 1902, 801.
139) Ztschr. f. anorg. Chem. **25**, 30, 1900.
139a) Ztschr. f. anorg. Chem. **38**, 198, 1904.
140) Lieb. Ann. **10**, 91.
141) Journ. chem. Soc. **19**, 144.
141a) Trans. Chem. Soc. **55**, 521, 1889.
142) Gmelin-Kraut, Handb. III.
143) Ann. Chem. **10**, 89.
144) Compt. rend. **127**, 618.
145) Ztschr. f. anorg. Chem. **25**, 425, 1900.
146) Journ. f. prakt. Chem. **107**, 253.
147) Bull. soc. chim. 1897, 390.
148) Philos. Trans. 1808, 303.
149) Pogg. Ann. **92**, 619.
150) Chem. News **6**, 194.
151) Bull. soc. chim. 1896, 834.
152) Dinglers Journ. **109**, 444. — Jahresber. 1847/48, 1037.
153) Philos. Mag. **15**, 83.
154) Jahresber. 1863, 281.
155) Dissertation. Leipzig 1891. Wied. Ann. **43**, 101.
156) Compt. rend. **56**, 237.
157) Compt. rend. **14**, 567.
158) Beiträge zur chem. Kenntnis d. Mineralkörper I, 182.
159) Journ. des mines **12**, 1.
160) Compt. rend. **69**, 759
160a) Chem. News **71**, 98.
160b) Compt. rend. **132**, 241, 290.
161) Philos. Mag. [4] **9**, 458.
162) Ztschr. geol. Ges. **6**, 243.
163) Jahresber. 1847/48, 393.
164) Compt. rend. **51**, 779.
165) Ann. Min. [3] **15**, 41. — Journ. prakt. Chem. **17**, 345.
166) Kastners Arch. **1**, 193.
167) Compt. rend. **42**, 430.

168) Chem. News **6**, 135. — Jahresber. 1862, 169.
169) Ztschr. f. phys. Chem. **41**, 649, 1902. In Fig. 6, S. 595 beziehen sich die Werte der EMK auf die Ketten: Hg | Hg_2SO_4, $CdSO_4$-Lösung | Cd-Amalgam variabler Konz.
170) Ztschr. f. Chem. 1870, 380, 440.
171) Journ. f. prakt. Chem. **54**, 18.
172) Berl. Ber. **28**, 1324, 1895.
173) Wien. Monatsh. **16**, 211.
174) Compt. rend. **49**, 54.
175) Sitzungsber. d. Physik. Ges. Berlin Dezbr. 1893.
175a) Lieb. Ann. **331**, 56, 1904.
175b) Berl. Ber. **24**, 873, 1891.
176) Journ. f. prakt. Chem. **102**, 84.
177) Compt. rend. **64**, 111.
178) Ann. chim. **40**, 293.
179) Pogg. Ann. **110**, 21.
180) Pogg. Ann. **112**, 445.
181) Ztschr. f. anorg. Chem. **36**, 207, 1903.
182) Archives néerland. sc. exact et nat. [2] **8**, 260 und besonders van Heteren, Ztschr. f. anorg. Chem. **42**, 129, 1904.
183) Amer. Chem. Journ. 1901, 216.
184) Berl. Ber. **4**, 449, 1871.
185) Pogg. Ann. **110**, 21.
186) Pogg. Ann. [2] **31**, 243.
187) Phil. Mag. [4] **18**, 354.
188) Pogg. Ann. [2] Beibl. **9**, 267.
189) Jahresber. 1860, 114.
190) Jahresber. 1847/48, 393.
191) Pogg. Ann. **112**, 445.
192) Journ. prakt. Chem. **10**, 439.
193) Berzelius, Jahresber. **5**, 147.
194) Jahresber. 1866, 260.
195) Jahresber. 1853, 260.
196) Ztschr. f. anorg. Chem. **35**, 249, 1903.
197) Pogg. Ann. **110**, 142.
198) Pogg. Ann. **29**, 193.
199) Compt. rend. **45**, 821.
200) Gazz. chim. ital. **11**, 341.
201) Berl. Ber. **27**, 1482, 3143, 1894.
202) Journ. prakt. Chem. **50**, 222.
202a) Trans. Chem. Soc. Lond. **77**, 645, 1900.
202b) Dissert. Erlangen 1903; vergl. auch Matthies, Verhandl. d. Phys. Ges. 1905, [7, 189.
202c) Ztschr. f. anorg. Chem. **12**, 260, 1903.
203) Compt. rend. **120**, 997.
204) Ztschr. f. physik. Chem. **11**, 466, 1893; **15**, 846, 1894.
205) Ztschr. f. physik. Chem. **27**, 285, 1898.
206) Ztschr. f. Elektrochem. 1904, 301.
207) Ztschr. f. physik. Chem. **44**, 216, 1903.
208) Pogg. Ann. **9**, 387; **16**, 41.
209) Ztschr. f. physik. Chem. **27**, 61, 1898.
210) Ztschr. f. physik. Chem. **13**, 652, 1894.
210a) Lottermoser, Journ. prakt. Chem. [2] **57**, 484.
210b) Pharm. Praxis **1904**, Nr. 1; Pharm. Ztg. **1904**, 230.
211) Gilberts Ann. **73**, 166.
212) Berzelius, Jahresb. **13**, 140.
213) Lieb. Ann. **3**, 207.
214) Lieb. Ann. **56**, 247.
215) Jahresber. 1856, 485.
215a) Schäfer u. Abegg, Ztschr. anorg. Chem. **45**, 299, 1905.
216) Amer. Chem. Journ. **8**, 826.
217) Berl. Ber. **21**, 2010, 1888.

218) Journ. prakt. Chem. [2] **38**, 441.
219) Ztschr. f. anorg. Chem. **26**, 379, 1901.
220) Gazz. chim. ital. 24, I, 193.
220a) Ztschr. physik. Chem. **17**, 651, 1895.
221) Trans. Roy. Soc. Canada [2] **7**, 35, 1901. — Journ. phys. Chem. **7**, 259, 1903.
222) Ztschr. f. Elektrochem. 1903, 892.
223) Ztschr. f. anorg. Chem. **40**, 146, 1904.
224) Compt. rend. **130**, 1399.
225) Journ. f. prakt. Chem. **30**, 321.
226) Lieb. Ann. **121**, 356, 1862.
227) Ztschr. f. Elektrochem. 1904, 302.
228) Pogg. Ann. **55**, 79.
229) Pogg. Ann. **44**, 570.
230) Journ. Pharm. 1845, 2.
231) Journ. f. prakt. Chem. **100**, 86.
232) Pogg. Ann. **134**, 524.
233) Pogg. Ann. **67**, 405.
234) Ztschr. f. anorg. Chem. **28**, 361, 1901.
235) Ztschr. f. physik. Chem. **49**, 494, 1904.
235a) Proc. Cambr. Phil. Soc. **12**, 260, 1903.
236) Cox, Ztschr. f. anorg. Chem. **40**, 181. — cf. Gouy, Compt. rend. **130**, 1399.
237) Pogg. Ann. **59**, 472.
238) Pogg. Ann. **89**, 146.
239) Ann. chim. phys. **54**, 25.
240) Chem. News **72**, 74.
241) Ann. chim. phys.]3] **27**, 328.
242) Journ. Chem. Soc. **47**, 630.
243) Lieb. Ann. **316**, 251, 1901; Ztschr. f. anorg. Chem. **12**, 365, 1896.
244) Ann. chim. phys. [3] **27**, 321.
245) Gazz. chim. ital. [2] **23**, 432.
246) Ann. chim. phys. [3] **27**, 328.
247) Journ. Pharm. [3] **8**, 5.
248) Compt. chim. 1849, 225; Ann. Pharm. **72**, 74.
249) Ann. chim. phys. **72**, 252.
249a) Dissertation, Halle 1890.
250) Ann. pharm. **65**, 133.
251) Ztschr. f. anorg. Chem. **5**, 15, 1894.
252) Journ. f. prakt. Chem. [2] **51**, 1.
253) Berl. Ber. **27**, 1019, 1894.
254) Pogg. Ann. **41**, 424.
255) Pogg. Ann. **19**, 59.
256) Journ. Pharm. 1845, 5.
257) Chem. Soc. Ind. **12**, 983.
258) Journ. Pharm. **25**, 549.
259) Pogg. Ann. **109**, 377.
260) Lieb. Ann. **87**, 127, 53.
261) Pogg. Ann. **110**, 628.
262) Ztschr. f. anorg. Chem. **27**, 33, 1901.
262a) Ztschr. phys. Chem. **46**, 8, 1903.
263) Ztschr. f. phys. Chem. **8**, 383, 1891.
263a) Ann. chim. phys. [3] **8**, 463.
264) Am. Chem. Journ. **16**, 214.
265) Berl. Ber. **37**, 3600, 1904.
265a) Ztschr. f. phys. Chem. **44**, 63, 1903.
266) Journ. of phys. Chem. **1**, 298.
267) s. Dammer, Hdb. II[2] S. 853.
267a) Ztschr. f. phys. Chem. **11**, 768, 1893.
268) Compt. rend. **87**, 167.
269) Castoro, Gazz. chim. ital. 28, II, 317.
270) Salvadori, Gazz. chim. ital. 26, I, 237.

271) Ztschr. f. phys. Chem. **30**, 247, 1899.
271a) Journ. of phys. Chem. 1901, 349.
272) Ztschr. f. Elektrochem. **2**, 55.
273) Ztschr. f. phys. Chem. **36**, 195, 1901.
274) Ztschr. f. phys. Chem. **33**, 417, 1900.
275) Ztschr. f. phys. Chem. **41**, 709, 1902.
276) Ztschr. f. phys. Chem. **38**, 705, 1901.
277) s. a. Hellwig, Ztschr. f. anorg. Chem. **25**, 157, 1900.
278) Wied. Ann. **41**, 317.
279) Ann. chim. phys. [5] **3**, 145.
280) Ztschr. f. phys. Chem. **47**, 107, 1904.
281) Dissertation, Würzburg 1904, S. 21.
282) Wien. Akad. Ber. [2] **80**, Okt. 1879.
283) Ztschr. f. phys. Chem. **13**, 329, 1894.
284) Berl. Ber. **37**, 3600, 4328, 4609, 1904.
284a) Ztschr. f. anorg. Chem. **7**, 167, 1894.
285) Ztschr. f. phys. Chem. **21**, 424, 1896.
286) Compt. rend. **17**, 773.
287) Arch. Pharm. **227**, 589.
287a) Am. Chem. Journ. **29**, 319, 1903.
288) Ann. chim. phys. [3] **18**, 372.
289) Lieb. Ann. **225**, 252, 1884.
290) Ann. chim. phys. [6] **3**, 117.
291) Compt. rend. **120**, 620.
291a) Dissertation Erlangen 1901.
292) Ann. chim. phys. [6] **3**, 117.
293) Compt. rend. **129**, 1234.
294) Ann. chem. Journ. **27**, 209.
295) Ztschr. f. phys. Chem. **32**, 507, 1900.
296) Ztschr. f. phys. Chem. **17**, 130, 1895.
296a) Ztschr. f. anorg. Chem. **25**, 399, 1900.
297) Ztschr. f. anorg. Chem. **3**, 252, 1892.
298) Compt. rend. **120**, 921.
299) Ann. chim. phys. [5] **4**, 502.
299a) Compt. rend. **140**, 1162.
300) Compt. rend. **136**, 1322.
301) Grundlinien d. anorg. Chem. S. 674.
302) Compt. rend. **136**, 889.
303) Pogg. Ann. **48**, 182; **131**, 524.
304) Ann. chim. phys. **60**, 228.
305) Phil. Trans. 1839, 113.
306) Lieb. Ann. **59**, 10, 1846.
307) Journ. Pharm. Chim. [6] **18**, 553, 1903.
308) Ann. chim. phys. [5] **26**, 482.
308a) Ztschr. physik. Chem. **13**, 327, 1894.
308b) Abegg, Ztschr. f. Elektrochem. **9**, 569, 1903.
309) Ztschr. f. phys. Chem. **34**, 69, 1900.
310) Ztschr. f. phys. Chem. **34**, 495, 1900.
311) Recueil d. trav. chim. Pays-Bas **20**, 394.
312) Am. Chem. Journ. **29**, 319.
313) Compt. rend. **128**, 825.
313a) Ztschr. f. phys. Chem. **42**, 155, 1902.
313b) Ztschr. f. anorg. Chem. **43**, 356, 1905.
313c) Ztschr. f. Elektr. 1904, 81.
314) Ztschr. f. anorg. Chem. **36**, 1, 1903.
315) Journ. amer. chem. Soc. **25**, 641.
315a) Paal, Ber. **35**, 2219, 1902.
316) Ztschr. f. anorg. Chem. **17**, 117, 1898.
316a) Ztschr. f. anorg. Chem. **39**, 108, 1904.
317) Grundlinien d. anorg. Chem. S. 676.

317a) Bull. soc. chim. **25**, 777.
317b) Bull. soc. chim. **49**, 452.
317c) Ann. Pharm. **116**, 122; Jahresber. 1860, 92.
317d) Gmelin-Kraut, Hdb. III, 766.
317e) Gmelin-Kraut, Hdb. III, 878.
318) Ann. chim. phys. [7] **14**. 5.
319) Pogg. Ann. **40**, 75.
320) Berl. Ber. **21**, 647, 1888.
321) Journ. f. pr. Chem. **30**, 321.
322) Wien. Acad. Ber. [2] **66**, 38.
322a) Dissertation Würzburg 1904, S. 26.
322b) Chikashigé, Trans. Chem. Soc. Lond. **87**, 822, 1905.
323) Pogg. Ann. **55**, 79.
324) Journ. f. pr. Chem. **100**, 86.
325) Ann. chim. phys. [3] **36**, 80.
325a) Arch. d. Pharm. [2] **76**, 16, 1853.
325b) Ztschr. f. phys. Chem. **17**, 651, 1895.
326) Compt. rend. **132**, 1560.
326a) Journ. chem. Soc. **71**, 348, 1097, 1105.
326b) Proc. chem. Soc. 1898, 99, 223. — Journ. chem. Soc. **75**, 95.
327) Dissertation Würzburg 1899. — Berl. Ber. **32**, 1363, 1899.
327a) Proc. Chem. Soc. **20**, 57.
328) Journ. chem. Soc. **71**, 337.
328a) Proc. Chem. Soc. **20**, 57.
329) Ann. chim. phys. [3] **18**, 361.
330) Cours. élément. Paris 1851.
331) Ann. chim. phys. **72**, 252.
332) Pogg. Ann. **9**, 397.
333) Jahresber. 1854, 366.
334) Ztschr. f. anorg. Chem. **5**, 15, 1894.
334a) Berl. Ber. **27**, 1019, 1894.
335) Journ. f. pr. Chem. [2] **51**, 1.
336) Ann. chim. phys. [3] **19**, 368.
337) Journ. f. pr. Chem. **66**, 423.
338) Ztschr. f. phys. Chem. **6**, 389, 1890.
339) Ztschr. f. Elektrochem. **8**, 688. [103, 1904.
340) Ztschr. f. Elektrochem. **9**, 549, 1903; Ztschr. f. phys. Chem. **43**, 705, 1903; **47**,
340a) Festschrift z. 70. Geburtstage Dedekinds. Braunschweig 1901.
341) Journ. Am. Chem. Soc. **27**, 30.
342) Ztschr. f. phys. Chem. **47**, 107, 1904.
343) Ann. chim. phys. [5] **22**, 551.
344) Ann. chim. phys. [5] **29**, 231.
345) Ann. chim. phys. [5] **29**, 202.
346) Ann. chim. **72**, 215.
347) Pogg. Ann. **17**, 22.
348) Ztschr. f. anorg. Chem. **14**, 323, 1897.
349) Ann. chim. [3] **27**, 240.
350) Berl. Ber. **22**, 2047, 1889.
351) Bull. soc. chim. 1880.
352) Compt. rend. **123**, 421.
353) Ann. chim. **34**, 340.
354) Pogg. Ann. **17**, 266.
355) Compt. rend. **129**, 959.
356) Journ. d. Pharm. **14**, 613.
357) Berl. Ber. **3**, 123, 1870.
358) Atti d. Istituto Venete [5] **6**, 1051, 1880. — Nuovo Cimento [3] **8**, 215, 1880.
359) Lehrb. d. allgem. Chem. II², 407.
360) Ztschr. f. physik. Chem. **18**, 181, 1896.
361) Journ. Pharm. **26**, 474.
362) Journ. prakt. Pharm. **11**, 396.

363) Lieb. Ann. **29**, 326.
364) Berl. Ber. **18**, 3461, 1885.
365) Ztschr. f. Elektrochem. **9**, 114, 1903; Ztschr. f. physik. Chem. **47**, 185, 1904.
366) Sill. [3] **16**, 401.
367) Pogg. Ann. **42**, 131.
368) Ztschr. f. anorg. Chem. **23**, 375, 1900.
369) Berl. Ber. **37**, 4141, 1904.
369a) Pharm. Centralblatt 1836, 350.
370) Chem. News **65**, 164.
371) Phil. Mag. **11**, 342.
372) Compt. rend. **23**, 762.
373) Sill. [2] **33**, 121.
374) Compt. rend. **111**, 679.
375) Journ. d. Pharm. **17**, 351.
376) Compt. rend. **111**, 526.
377) N. Br. Arch. **56**, 1.
378) Phil. Mag. Ann. **9**, 401.
379) Bull. soc. chim. [2] **23**, 71.
380) Berl. Ber. **37**, 1258, 1904.
380a) Lieb. Ann. **22**, 153.
381) J.-Ber. 1859, 271.
382) Pogg. Ann. **1**, 231.
383) Repert. **31**, 459.
384) Compt. rend. **121**, 345, 398, 490; und besonders: Ann. chim. phys. [7] **8**, 278.
384a) Dissertation, Breslau 1904. — Anmerkung: Zu S. 656 ist berichtigend nachzutragen, daß feste Komplexsalze mit gemischt-anionischem Komplex von H. L. Wells (Ztschr. f. anorg. Chem. **2**, 402) dargestellt und eingehend chemisch untersucht sind; so die Chlorobromide: $Cs_3HgCl_3Br_2$, $Cs_2HgCl_2Br_2$, $CsHgClBr_2$, $CsHg_2ClBr_4$, $CsHg_3ClBr_{10}$, die Bromojodide: $Cs_3HgBr_3J_2$, $Cs_2HgBr_2J_2$, $CsHgBrJ_2$ und das Chlorojodid: $Cs_2HgCl_2J_2$.
385) Journ. chem. Soc. **55**, 50.
386) Ztschr. f. anorg. Chem. **27**, 280, 1901. — Berl. Ber. **33**, 1111, 1903.
386a) Journ. prakt. Chem. **20**, 332.
387) Journ. prakt. Chem. **15**, 401.
387a) Pogg. Ann. **131**, 86.
388) Journ. prakt. Chem. **30**, 61.
389) Lieb. Ann. **179**, 225, 1875.
390) Journ. prakt. Chem. **91**, 227.
391) Chem. News **30**, 25.
392) Journ. prakt. Chem. **97**, 465.
393) Ztschr. f. anorg. Chem. **43**, 356, 1905.
394) Pogg. Ann. **15**, 596.
395) Pogg. Ann. **97**, 76.
396) Compt. rend. **98**, 1271, 1380.
397) Pogg. Ann. **127**, 488.
398) Pogg. Ann. **48**, 176.
399) Journ. prakt. Chem. **98**, 23.
399a) Ztschr. f. Elektrochem. **8**, 689, 1902.
400) Pogg. Ann. **13**, 59.
401) Pogg. Ann. **115**, 167.
401a) Russ. Pharm. Ztschr. **1**, 120, 149.
402) Compt. rend. **115**, 657.
403) Chem. News **61**, 200.
404) Lieb. Ann. **46**, 256. — Pogg. Ann. **7**, 144, 29.
405) Compt. rend. **55**, 323.
406) Pogg. Ann. **52**, 229.
407) Jahresber. 1864, 282.
408) Pogg. Ann. **68**, 410.
409) Lieb. Ann. **60**, 190, 1846.
410) Lieb. Ann. **199**, 116, 1879.

411) Ztschr. f. physik. Chem. **9**, 193, 1892.
412) Bull. soc. chim. [2] **25**, 452. — Berl. Ber. 1876, 252.
413) Chem. News **66**, 290.
414) Ann. chim. phys. [3] **36**, 80.
415) Ztschr. f. physik. Chem. **13**, 271, 1894.
416) Ztschr. Pharm. 1850, **6**, 17.
417) Ann. chim. **14**, 34.
418) Journ. Am. chem. Soc. **23**, 894.
419) Journ. prakt. Chem. **86**, 295.
420) Ztschr. f. anorg. Chem. **28**, 171, 1901.
421) Ztschr. f. Kristallog. **17**, 177.
422) Lieb. Ann. **72**, 74, 1849.
423) Pogg. Ann. **66**, 63.
424) Wied. Ann. **29**, 326.
425) Compt. rend. **132**, 1273, 1560.
426) Lieb. Ann. **305**, 196, 1899.
427) Ztschr. f. anorg. Chem. **21**, 361, 1899; **23**, 131, 1900.
428) Pogg. Ann. **20**, 158.
429) Compt. rend. **66**, 1259.
430) Pogg. Ann. **9**, 309.
431) Repert. **14**, 168.
432) Pogg. Ann. **109**, 377.
433) Pogg. Ann. **110**, 147.
434) Journ. prakt. Chem. [2] **39**, 201.
435) Journ. prakt. Chem. [1] **38**, 558.
436) Gazz. chim. ital. **19**, 509, 526; **20**, 485. — Ztschr. f. anorg. Chem. **21**, 361.
437) Ztschr. f. anorg. Chem. **3**, 267, 1893.
438) Ztschr. f. anorg. Chem. **20**, 483, 1899.
439) Ztschr. f. anorg. Chem. **33**, 193, 1903.
440) Pogg. Ann. **121**, 601.
441) Journ. prakt. Chem. **19**, 453.
442) Pogg. Ann. **131**, 547.
443) Journ. prakt. Chem. **38**, 588.
444) Compt. rend. **112**, 995.
445) Gazz. chim. ital. **20**, 485.
446) Berl. Ber. **12**, 2323, 1879.
447) Jahresber. 1884, 629.
448) Gazz. chim. ital. **25**, [2] 429.
449) Berl. Ber. **21**, 1586, 1888.
450) Pogg. Ann. **20**, 160.
451) Compt. rend. **115**, 657.
452) Compt. rend. **129**, 296.
453) Journ. prakt. Chem. [2] **2**, 347.
454) Pogg. Ann. **48**, 170.
455) Journ. d. Pharm. **9**, 381.
456) Americ. chem. Journ. **14**, 610.
457) Arch. Pharm. **228**, 73, 78.
458) Compt. rend. **109**, 903; **112**, 1312.
459) Bull. soc. chim. **3**, 843.
460) Gazz. chim. ital. **20**, 428.
461) Bull. soc. chim. [2] **25**, 452.
462) Phil. Mag. **8**, 495; **11**, 458.
463) Ann. chim. [3] **18**, 342.
464) Ztschr. f. anorg. Chem. **33**, 197, 1903.
465) Berl. Ber. **12**, 2323, 2208, 1879.
466) Journ. prakt. Chem. **19**, 455.
467) Mag. Pharm. **33**, 7.
468) Lieb. Ann. **40**, 120.
469) Pogg. Ann. **42**, 383.
470) Jahresber. 1852, 419.

471) Berichte d. Berliner Acad. 1888, 173.
472) Lieb. Ann. **195**, 373, 1879.
473) Journ. prakt. Chem. 1852, 419.
474) Pogg. Ann. **42**, 367.
475) Compt. rend. **108**, 233.
476) Pogg. Ann. **42**, 385.
477) Journ. d. Pharm. **12**, 465, 509, 561.
478) Ann. chim. **72**, 216.
479) Pogg. Ann. **9**, 387; **16**, 41.
480) Ann. chim. phys. [3] **18**, 410.
481) Journ. prakt. Chem. **75**, 147.
482) Ann. chim. phys. [3] **18**, 397.
482a) Proc. chem. Soc. **17**, 96.
483) Journ. Min. **10**, 388.
484) Ann. chim. **72**, 215.
485) Pogg. Ann. **123**, 353.

Atomgewicht des Quecksilbers.[1]) $Hg = 200,3$.

a) Wahl des Atomgewichts.

Das Quecksilber besitzt zwei H-Äquivalente 200 und 100. In den Mercuro- oder Quecksilberoxydulverbindungen ist das H-Äquivalent = 200 und man betrachtet sie als einwertig, während in den zweiwertigen Mercuri- oder Quecksilberoxydverbindungen das H-Äquivalent 100 beträgt.

Berzelius nahm erst im Jahre 1826 die Existenz der Sesquioxyde R_2O_3 an und gab, bis zu diesem Jahre den beiden Oxyden des Quecksilbers die Formeln HgO und HgO_2 und demgemäß nahm er, bei O = 16, für das Atomgewicht des Quecksilbers eine Zahl von der Größenordnung Hg = 400 an, die er 1826 durch Hg = 200 ersetzte.

Das Äquivalent im Gmelinschen Sinne wurde, selbstverständlich nur durch die eine Zahl Hg = 100 ausgedrückt und die beiden Chloride Hg_2Cl und HgCl, die Oxyde Hg_2O und HgO geschrieben.

Unser Atomgewicht Hg = 200 stützt sich:

1. Auf das Gesetz von Avogadro. Die Dichte des Quecksilberdampfes ist eine Zahl von der Größenordnung 200, es ist demnach die Molekel monoatomig, was auch von Kundt und Warburg auf anderem physikalischen Wege bestätigt wurde. Es ist für den gegenwärtigen Zweck hinreichend zu bemerken, daß die Dichtebestimmungen des Dampfes anderer Quecksilberverbindungen zeigen, daß die kleinste in der Molekel derselben enthaltene Quecksilbermenge dem Atomgewicht Hg = 200 entspricht.

Auch in Lösungen verhalten sich die Quecksilberverbindungen als solche eines ein- und zweiwertigen Elements.

2. Auf die Regel von Dulong und Petit, denn die Atomwärme des festen Quecksilbermetalls beträgt 6,38.

3. Auf die Lehre vom Isomorphismus. (Hg^{II} ist isomorph mit Pb^{II} und Cu^{II}.)

4. Auf das periodische Gesetz, denn die Eigenschaften des Quecksilbers und seiner Verbindungen sind Funktionen des Atomgewichtes 200 eines in der II. Gruppe, 11., oder wenn man die von Brauner vorgeschlagene abgeänderte Form des periodischen Systems annimmt, der 9. Reihe (II—9) stehenden Elementes.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

Für dieses gewöhnlichere Element liegen nur verhältnismäßig wenige Atomgewichtsbestimmungen vor.

1. Sefström[2]) bestimmte 1813 unter Berzelius' Leitung das Atomgewicht und fand, daß 100 Teile Quecksilber, um Oxyd zu werden, 7,89 bis

7,97 Sauerstoff aufnehmen, woraus Hg = 202,79 — 200,75. Berzelius nimmt in seinen Tabellen aus den Jahren 1814 und 1818 eine Hg = 202,53 entsprechende Zahl an.

2. Turner[3]) 1833, bestimmte das Atomgewicht nach vier verschiedenen Methoden. Er gibt die Gewichte in grains an.

a) Turner bestimmte die im Oxyd enthaltene Quecksilbermenge, und zwar in zwei Versuchen im Oxyd aus dem Nitrat, in zwei Versuchen im käuflichen roten Präzipitat. 100 Teile enthielten in diesen 4 Versuchen 92,592—92,625, im Mittel 92,614 Hg, woraus Hg = 200,63.

b) Sublimat wurde in Wasser gelöst, daraus durch Silbernitrat das Chlorsilber gefällt und geschmolzen. Hg = 202,92.

Ferner wurde, da im ersten Versuch Sublimat mit niederfiel, das Sublimat mit Kalk zersetzt und aus der mit Salpetersäure neutralisierten Lösung Chlorsilber gefällt. Als Mittel von 3 Versuchen ergab sich Hg = 201,15.

c) Kalomel ergab, nach der letzeren Methode behandelt, Hg = 200,59.

d) Quecksilberchlorid wurde mit Zinnchlorür reduziert. 100 Teile lieferten 73,784—73,798, im Mittel 73,791 Hg, woraus Hg = 199,61.

3. Erdmann und Marchand[4]) führten 1844 zwei Reihen von Versuchen aus.

a) Das Oxyd wurde mit großer Sorgfalt erhitzt und das Metall gewogen, wobei die letzten Spuren von Quecksilberdämpfen durch Blattgold zurückgehalten wurden. Es wurden 5 Versuche ausgeführt, wobei 51,0320—118,4066 g HgO (reduziert auf das Vakuum) eingewogen und 47,2538—109,6408 g Hg erhalten wurden, oder aus 100 Teilen HgO, 92,594—92,606, im Mittel 92,5996 Teile Hg. Daraus folgt Hg = 200,098.

b) Das Sulfid (dreimal resublimierter Zinnober) wurde mit Kupfer im Kohlensäurestrom erhitzt und das wie oben aufgefangene Quecksilber gewogen. In 4 Versuchen wurde 24,8278 — 80,7641 g HgS gewogen und 21,40295—69,6372 g Hg erhalten, oder aus 100 Teilen HgS 86,206—86,223 Teile, im Mittel 86,2127 Teile Hg, woraus Hg = 200,54.

4. Svanberg[5]) 1845, destillierte Quecksilberchlorid mit Kalk und wog wie Erdmann und Marchand das erhaltene Quecksilber. In 3 Versuchen wurde 12,048—12,6491 g $HgCl_2$ verwendet und 8,889—9,3363 g Hg erhalten oder aus 100 Teilen $HgCl_2$ 73,780—73,810, im Mittel 73,795 Teile Hg, woraus Hg = 199,59. Svanberg zeigte, daß wahrscheinlich ein Verlust eintritt und das Resultat desto höher ausfällt, je mehr Substanz man verwendet.

5. Millon[6]) 1846, destillierte das durch Kristallisation aus Äther und Umsublimieren gereinigte Quecksilberchlorid mit Kalk und wog das Quecksilber. Er erhielt 73,81—73,87, im Mittel 73,845 Proz. Quecksilber, woraus Hg = 200,21.

In den folgenden 50 Jahren wurde keine einzige Neubestimmung dieser Konstante ausgeführt und die Zahl Hg = 200 wurde als das Atomgewicht allgemein angenommen.

6. Erst Hardin[7]) führte 1896 eine Neubestimmung des Atomgewichtes des Quecksilbers aus. Er bediente sich, wie beim Kadmium der elektrolytischen Methode und elektrolysierte das Oxyd, Chlorid und Bromid in einer Cyankalium enthaltenden Lösung. Die Gewichte beziehen sich sämtlich auf das Vakuum, mit Ausnahme der auf das Oxyd bezüglichen Data.

a) Ermittelung des Hg im HgO. Es wurde eine große Anzahl von Versuchen ausgeführt, doch nur sechs davon lieferten ein befriedigendes Resultat.

Es wurde 0,14148—0,26223 g HgO angewandt und 0,13100—0,24281 g Hg erhalten, oder 92,593—92,595, im Mittel 92,594 Proz., woraus das Atomgewicht Hg = 200,19. Das Resultat wird von Hardin auf Grund vieler beobachteter Fehlerquellen verworfen.

b) Ermittelung des Hg im $HgCl_2$. In 10 Versuchen wurde 0,45932 bis 1,51402 g $HgCl_2$ verwendet und 0,33912—1,11780 g Hg gefunden, oder 73,820—73,838 Proz., im Mittel 73,829 Proz. Hg, woraus das Atomgewicht Hg = 200,039.

c) Ermittelung des Hg im $HgBr_2$. In 10 Versuchen wurde 0,70002 bis 1,40142 g $HgBr_2$ verwendet und 0,38892—0,77870 g Hg gefunden, oder 55,548—55,565, im Mittel 55,556 Proz. Hg. Daraus ergibt sich das Atomgewicht Hg = 199,891.

d) Ermittelung des im $Hg(CN)_2$ enthaltenen Quecksilbers. Die Lösung in Wasser wurde nur mit etwas Schwefelsäure angesäuert. In 10 Versuchen wurde 0,55776—2,11170 g HgC_2N_2 verwendet und 0,44252 bis 1,67541 g Hg gefunden oder 79,337—79,342, im Mittel 79,339 Proz. Daraus das Atomgewicht Hg = 199,989.

e) Ermittelung des elektrolytischen Äquivalents im Vergleich mit dem des Silbers. Hardin arbeitete in einer Cyankaliumlösung. Er mußte eine Anzahl Resultate verwerfen. Es wurden durch denselben Strom zwischen 0,06126—0,82808 g betragende Mengen Hg und 0,06610—0,89388 g betragende Mengen Ag abgeschieden. Das Verhältnis 2 Ag : Hg = 100 : x schwankt zwischen 92,626—92,678 und beträgt im Mittel 92,660. Daraus ergibt sich das Atomgewicht Hg = 200,016.

Die Resultate der Arbeit von Hardin besitzen augenscheinlich nicht die höchste, bei Atomgewichtsbestimmungen mit modernen Mitteln erreichbare Genauigkeit, doch ist die Ursache davon nur in der angewandten elektrolytischen Methode zu suchen.

Übersicht.

Name	Jahr	Verhältnis		Atomgew. Hg =
Sefström	1813	Hg : HgO		200,9
Turner	1833	HgO : Hg		200,6
		$HgCl_2$: 2AgCl		202,9
		$HgCl_2$: 2AgCl		201,2
		HgCl : AgCl		200,6
		$HgCl_2$: 2Hg		199,6
Erdmann u. Marchand	1844	HgO : Hg		200,10
		HgS : Hg		200,54
Svanberg	1845	$HgCl_2$: Hg		199,59
Millon	1846	$HgCl_2$: Hg		200,21
Hardin	1896	HgO : Hg	(elektrolytisch)	200,19
		$HgCl_2$: Hg	„	200,04
		$HgBr_2$: Hg	„	199,89
		$Hg(CN)_2$: Hg	„	199,99
		Hg : 2Ag	„	200,02

Schlußfolgerung.

Die Resultate von Sefström und Turner können als antiquiert übergangen werden. Die Zahl von Svanberg (199,59) ist entschieden zu niedrig.

Viel näher der Wahrheit zu liegen scheint die Zahl von Millon Hg = 200,21, doch sind leider die näheren Versuchsdata nicht bekannt.

Es bleiben nur die einerseits von Erdmann und Marchand, andererseits von Hardin ermittelten Zahlen zur Erwägung über das endgültige Atomgewicht übrig. Die von Erdmann und Marchand aus dem Oxyd erhaltene Zahl ist Hg = 200,10 und es scheint, daß dieselbe dem wahren Atomgewicht des Quecksilbers am nächsten liegt, doch scheint sie noch um ein geringes zu niedrig zu sein, da, wie u. a. auch von Berthelot nachgewiesen wurde, das Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur merklich flüchtig ist und der erzeugte Quecksilberdampf wohl nicht vollständig kondensiert und zur Wägung gebracht wurde. Sollte die Arbeit mit modernen Mitteln wiederholt werden, so müßte man sich zur vollständigen Kondensation des Quecksilberdampfes einer sehr niedrigen Temperatur, z. B. derjenigen der flüssigen Luft bedienen. Es wäre auch die Okklusion von Gasen im Oxyd zu berücksichtigen. — Dagegen scheint die aus dem Sulfid erhaltene Zahl, Hg = 200,54 zu hoch zu sein.

Was die von Hardin erhaltenen Resultate anbelangt, so ergibt sich aus allen fünf, zwischen Hg = 199,89—200,19 schwankenden Zahlen der Mittelwert Hg = 200,022. Verwirft man jedoch das unter a) aus dem Oxyd erhaltene Resultat, so ergibt sich das Mittel Hg = 199,984. Diese Zahl halte ich entschieden für zu niedrig und es scheint mir, daß die beim Kadmium erhaltenen Resultate einiges Licht auf die vorliegende Frage werfen können. Lorimer und Smith sowie Hardin erhielten durch Elektrolyse von Cyankaliumlösungen des Kadmiumoxyds, Bromids und Chlorids in merkwürdiger Übereinstimmung die zu niedrige Zahl Cd = 112,06, während das wahre Atomgewicht mindestens Cd = 112,3 beträgt. Es ist möglich, daß, ebenso wie beim Kadmium, auch bei der Elektrolyse der Quecksilberverbindungen nicht das sämtliche Metall zur Wägung gebracht wurde und daß aus diesem Grunde die von Hardin erhaltenen Atomgewichtswerte des Quecksilbers zu niedrig sind.

Als Atomgewicht des Quecksilbers empfehle ich in Übereinstimmung mit der internationalen Atomgewichtskommission den von ihr ursprünglich empfohlenen Wert

Hg = 200,3 (III)

mit einer Unsicherheit in der ersten Dezimalstelle und halte dafür, daß dieser Wert der Wahrheit näher liegt, als der später von der „engeren Kommission“ gewählte und in die Tafel jetzt eingeführte Wert Hg = 200,0, bei dessen Wahl den Versuchen von Hardin ein zu großes „Gewicht“ beigelegt wurde.

Eine Neubestimmung dieser Konstante halte ich für sehr erforderlich.

1) Allgemeine Bemerkungen über Atomgewichte siehe beim Beryllium, S. 26.
2) Sefström, zitiert von Berzelius in K. Vet. Akad. Handl. **1813**, 186.
3) Turner, Phil. Trans. 1833, 531—535.
4) Erdmann und Marchand, Journ. prakt. Chem. **31**, 395.
5) Svanberg, Öfvers. Akad. Förh. 1845, 135; Journ. prakt. Chem. **45**, 468, 1848.
6) Millon, Ann. chim. phys. (3), **18**, 345.
7) Hardin, Journ. Amer. Chem. Soc. **18**, 1003.

Brauner.

Nachträge.

Gruppenübersicht (zu S. 3).

Die Abstufung in der Zersetzbarkeit der Carbonate wird vortrefflich durch folgende Zahlen von Brill[1]) illustriert: Es erreichen den CO_2-Dissoziationsdruck von 1 Atm.

	$BaCO_3$	$SrCO_3$	$CaCO_3$	$MgCO_3$
bei ca.	1450°	1150°	825°	250°

(Die drei ersteren zerfallen direkt in Oxyd $+ CO_2$, $MgCO_3$ liefert viele Zwischenstufen basischer Carbonate, was auch für schwächere Ionen charakteristisch zu sein scheint.) (R. A.)

Mg (zu S. 43).

Kolloidales Magnesium.[2]) Durch Erzeugung eines Lichtbogens zwischen chemisch reinen Magnesiumstäben von 4,8 mm Durchmesser unter absolutem oder 97prozentigem Alkohol bei 110 Volt und 5—6 Amp. entsteht das Alkosol des Magnesiums als im durchfallenden Lichte rötlichbraune, im auffallenden grau getrübte Flüssigkeit, welche, wie alle Metallsole, das Licht stark absorbiert, so zwar, daß eine Schicht von 10,5 cm Dicke ungefähr von der E-Linie an keine Strahlen mehr durchläßt. Das Sol ist sehr beständig, läßt sich filtrieren, sogar im geschlossenen Gefäß bis 135° erhitzen, ohne in das Gel überzugehen. Es kann durch Eindampfen, ohne Veränderung zu erleiden, stark konzentriert werden (z. B. bis 50 mg Mg auf 100 ccm Sol). Salzsäure löst nur das Magnesium und läßt eine geringe von Kohle herrührende Färbung zurück, andere Elektrolyte dagegen fällen das Gel des Magnesiums. Erhitzen mit Wasser erzeugt weiße Flocken von Magnesiumhydroxyd, daher läßt sich auch durch den Lichtbogen in verdünntem Alkohol oder gar Wasser kein Magnesiumsol darstellen: es zersetzt sofort das Wasser (Lottermoser).

Ra (zu S. 308).

Aus der Unzersetzlichkeit des $RaSO_4$ mit Alkalien (S. 307) geht hervor, daß seine Löslichkeit (S. 308) jedenfalls geringer als die der zersetzlichen Homologen $CaSO_4$ und $SrSO_4$ ist (vergl. S. 272), also ganz so, wie es die Reihenfolge (s. S. 2) Ca, Sr, Ba, Ra verlangt. (R. A.)

Cd (zu S. 485).

Über die Abstufung in der Komplexität der Cd-Salze gibt vorzügliche Auskunft folgender Vergleich von Ley.[3]) Der Abfall Δ der Molarleitfähigkeit μ zwischen den Verdünnungen 32 und 1000 Liter ergibt bei 18°

---

1) Ztschr. anorg. Chem. **45**, 275, 1905.
2) Degen, Dissert. Greifswald 1903.
3) Ztschr. physik. Chem. **30**, 233, 1899.

	$Cd(NO_3)_2$	$CdCl_2$	$CdBr_2$	CdJ_2
$\Delta =$	18,9	34,9	42,4	49,7
$\mu_{1000} =$	101,3	97,9	96,2	91,6
$\mu_{32} =$	82,4	63,0	53,8	41,9

Die Leitfähigkeiten sind bei der großen Verdünnung 1000 entsprechend der nahe gleichen Beweglichkeit der 4 Anionen nicht sehr verschieden, also die Ionisation nahezu gleich. Beim Nitrat nimmt sie bei steigender Konzentration ungefähr in dem Betrage, wie bei jedem normal dissoziierten ternären Salze ab, bei den Haloiden jedoch geht offenbar durch die Bildung komplexer Ionen, zunehmend vom Chlorid zum Jodid, die Ionisation stark zurück; denn die aktive Masse des dissoziierbaren Salzes wird durch Addition in die Ionenkomplexe stark verringert. (R. A.)

Hg (zu S. 671).

$Hg(NH_3)_2Br_2$ entsteht durch Einleiten von Ammoniak in eine ätherisch-alkoholische $HgBr_2$-Lösung als weißes anscheinend amorphes Pulver, das mit dem schmelzbaren Präzipitat die größte Ähnlichkeit besitzt. Schmelzpunkt 196° unter Gasentwicklung; durch warmes Wasser wird es zersetzt unter Bildung einer gelben Verbindung, wahrscheinlich das Bromid der Millonschen Base. Die Ammoniaktension über dem festen Bromid liegt bei 35° unterhalb 2 mm, ist also beträchtlich geringer als die des entsprechenden Jodids (72 mm bei 35°).

Entgegen der Ansicht Roses absorbiert fein verteiltes festes Mercuribromid bei gewöhnlicher 2 Moleküle NH_3-Gas unter Bildung obiger Verbindung. (H. Ley u. G. Wiegner.)

Hg (zu S. 664).

Die erhebliche Komplexbildungstendenz mit NO_2' dokumentiert sich darin, daß Mercuronitrat durch Nitritzusatz sofort Hg-Metall abscheidet und Mercurikomplex bildet. Messungen von Pick (noch unveröffentl. Breslauer Arbeit) ergeben für die Konstante

$$\frac{Hg(NO_2)_4''}{(Hg^{\cdot\cdot})\cdot(NO_2')^4} = 3\cdot 10^{13}$$

nach der Bodländerschen Potentialmethode (s. S. 639). Legt man hier, wie beim Mercurichloridkomplex die $Hg^{\cdot\cdot}$-Konzentrationswerte von Ley und Heimbucher (S. 600) zu Grunde, so ist der Chloridkomplex des gleichen Typus etwa von 500facher Beständigkeit des Nitritkomplexes. Der geringeren Stabilität des NO_2'-Komplexes entspricht es auch, daß Kalomel durch Alkalinitrit nicht in meßbarem Grade zur Abspaltung von metallischem Hg veranlaßt wird, sondern weiß bleibt. (R. A.)

Sachregister.

Druck von August Pries in Leipzig.

